



Departamento de Física

***Implementação da Técnica de Dessorção
Térmica Programada (TPD) usando
Espectrometria de Massa Quadrupolo***

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física

Ana Marta Fortunato Barreto

Orientadora: Prof. Doutora Ana Cristina Gomes Silva

Constituição do Júri:

Presidente: Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro, Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa,

Vogais: Doutora Maria de Lourdes Santos Lourenço Costa, Professora Associada, Aposentada, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, arguente,

Doutora Ana Cristina Gomes Silva, Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, orientadora.



Departamento de Física

***Implementação da Técnica de Dessorção
Térmica Programada (TPD) usando
Espectrometria de Massa Quadrupolo***

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Física

Ana Marta Fortunato Barreto

Orientadora: Prof. Doutora Ana Cristina Gomes Silva

Implementação da Técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando Espectrometria de Massa Quadrupolo

Copyright©2011 - Todos os direitos reservados. Ana Marta Fortunato Barreto.
Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants”

Isaac Newton

Considero os “Agradecimentos” uma parte não menos importante que todas as outras de um trabalho. O que foi alcançado foi devido a uma colaboração de ideias e conhecimentos, e não apenas fruto do autor. Nos “Agradecimentos” é feito jus a quem nos ajudou, ensinou e apoiou.

Como prometido, o meu primeiro agradecimento é sem dúvida dirigido ao Adérito Santos. O Adérito, sem qualquer obrigação, preocupou-se com todo o meu projecto, guiou-me pelo laboratório e partilhou comigo o seu conhecimento e experiência sempre pôde.

Agradeço à minha orientadora professora Ana Cristina Silva pela orientação prestada e pela grande aprendizagem que me proporcionou. Obrigada pela inspiração e pela sua dedicação.

Agradeço ao Nenad Bundaleski pelas ajudas preciosas e pelo ânimo contagiante. Agradeço principalmente pela fonte de corrente que me indicou, sem a qual eu não teria conseguido avançar com o meu projecto.

Ao professor Orlando Teodoro agradeço o tempo dispensado para debater ideias e para os resolver os problemas técnicos, que tantas vezes surgiram ao longo de todo o projecto.

Agradeço ao Hugo Marques a assistência em todas as questões que lhe coloquei.

Aos colegas de laboratório agradeço a boa disposição e bom ambiente em todos os dias do projecto.

Agradeço a todos a disponibilidade que me prestaram.

Aos meus pais, irmã e amigos agradeço o vosso amor incondicional e por acreditarem sempre em mim.

Agradeço ao João por me ter encontrado.

Dedico esta tese aos meus pais por todo o enorme esforço que fizeram para eu conseguir alcançar este meu sonho.

Resumo

O projecto “Implementação da Técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando Espectrometria de Massa Quadrupolo”, apresentado nesta Dissertação de Mestrado em Engenharia Física, surgiu como uma proposta de requalificação ao aparelho de análise de superfícies Multitécnica.

A dessorção térmica é o fenómeno que permite a separação física de partículas que estejam depositadas numa superfície através do aumento de temperatura, e é por isso uma prática amplamente utilizada numa vasta gama de indústrias, tais como as indústrias de tratamento de solos e resíduos, de estudo de revestimentos de embalagens alimentares, tecidos, entre muitas outras. Porque é uma técnica com tão grande expressão de aplicações, o seu desenvolvimento e estudo conferem aos projectos de Engenharia Física nesta área um rumo útil e relevante para a nossa sociedade.

No sentido se poder estudar a interacção física de partículas com uma dada superfície em função da temperatura, o projecto apresentado baseou-se então na implementação da técnica de Dessorção Térmica Programada no Multitécnica. Os objectivos principais foram desenvolver um sistema de controlo para o aquecimento duma amostra inserida na câmara principal do Multitécnica através de programação em LabView, ao mesmo tempo que é feito o registo da intensidade das partículas desorvidas durante o processo. A detecção das partículas desorvidas da amostra durante o aquecimento é feita através do espectrómetro de massa tipo Quadrupolo, já instalado no aparelho Multitécnica.

Com a técnica TPD implementada fica aberta a possibilidade para se iniciar estudos importantes sobre a cinética da dessorção térmica de partículas, como por exemplo o estudo da temperatura de dessorção duma substância, assim como a sua energia de ligação à superfície da amostra.

Palavras-chave: Dessorção Térmica Programada (TPD), Espectrometria de massa Quadrupolo (QMA), aparelho Multitécnica, LabView, temperatura de dessorção.

Abstract

The project "Implementation of the Technique Temperature Programmed Desorption (TPD) using Quadrupole Mass Spectrometry", presented in this Physics Engineering Master's Thesis, has emerged as a proposal for upgrading the unit of surface analysis Multitécnica.

The thermal desorption is the phenomenon that allows the physical separation of particles that are deposited on a surface by increasing temperature, and is therefore a practice widely used in a wide range of industries, such as soil treatment and waste, study of food packaging coatings, textiles, among many others. Because it is a technique with such a great expression of applications, the development and study in this area by the physics engineering projects are useful and relevant subject to our society.

In order to be able to study the physical interaction of particles with a surface in function of the temperature, this project was based on the implementation of the technique of Temperature Programmed Desorption in Multitécnica unit.

The main objectives were to develop a control system for heating a sample inserted in Multitécnica main chamber, and program in LabView the temperature evolution in the sample and also record the intensity of the desorbed particles during this process through. The detection of particles desorbed from the sample during heating is done by Quadrupole mass spectrometer already installed on the Multitécnica device.

With the installed TPD technique is possible to initiate major studies on the kinetics of thermal desorption of particles, such as the study of the desorption temperature, as well as its binding energy to the sample surface.

Keywords: Temperature Programmed Desorption (TPD), Quadrupole Mass Spectrometry, Multitécnica device, LabView, desorption temperature.

Índice de Conteúdos

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract.....	iv
Índice de Conteúdos	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas.....	ix
I. Introdução ao Projecto.....	1
I.1. Objectivos.....	1
I.2. Método Experimental	2
II. Conceitos Físicos Fundamentais	4
II.1. Adsorção.....	4
II.2. Dessorção	4
II.3. Temperatura de Dessorção	5
II.4. Obtenção da Energia de Ligação	6
II.5. Dessorção de H ₂ O no TiO ₂ (110)	6
III. Componentes para a Técnica Dessorção Térmica Programada (TPD).....	8
III.1. Aparelho Multitécnica.....	8
III.2. Sistema de Aquecimento Controlado da Amostra.....	9
III.2.1. Aquecimento por Impacto Electrónico	9
III.2.2. Porta-amstras.....	11
III.2.3. Fonte de Alta Tensão.....	11
III.2.4. Fonte de Corrente	12
III.2.5. Calibração do Integrado Transdutor de Temperatura AD595	14
III.3. Analisador de Massa Quadrupolo (QMA)	17
III.4. Comunicação e Fluxo de Dados.....	19
IV. Implementação da Técnica TPD em LabView	22
IV.1. Controlador Proporcional-Integral-Derivativo (PID)	22
IV.2. Comunicação com a Placa DT3000	24

IV.3. Algoritmos Desenvolvidos para TPD	26
IV.3.1. Primeiro Algoritmo para aquecimento controlado	26
IV.3.2. Segundo Algoritmo para aquecimento controlado	29
IV.3.3. Algoritmo para espectrometria das massas desorvidas	32
IV.4. Máquina de Estados.....	33
V. Ensaaios de TPD de H₂O numa amostra de TiO₂(110)	37
V.1. Preparação e Caracterização da amostra de TiO ₂ (110)	37
V.1.1. Limpeza e Reconstrução da Superfície	37
V.1.2. Caracterização por XPS	37
V.1.3. Arrefecimento com Azoto líquido.....	38
V.1.4. Adsorção de H ₂ O	39
V.2. Resultados dos Ensaaios de TPD de H ₂ O na amostra de TiO ₂ (110)	39
V.2.1. Resultados do 1º Ensaio de TPD	39
V.2.2. Resultados do 2º Ensaio de TPD	42
V.2.3. Resultados do 3º Ensaio de TPD	45
V.3. Análise e Discussão dos Resultados de TPD.....	47
VI. Conclusão.....	54
VII. Referências Bibliográficas	55
VIII. Anexos.....	56
Anexo I - Esquema do porta-amostras, em vista expandida.....	56
Anexo II - Esquema eléctrico da Fonte de Corrente	57
Anexo III – Programa TPD: Painel Frontal e Diagrama de Blocos.....	58
Anexo IV – Resultados XPS da amostra de TiO ₂	63
Anexo V - Parâmetros impostos no QMA durante os testes de TPD	64
Anexo VI – Custos do Projecto	64
IX. Apêndices.....	65

Índice de Figuras

FIGURA 1 – ESQUEMA DOS POSSÍVEIS MECANISMOS ADSORÇÃO DA ÁGUA POR DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA NA SUPERFÍCIE DE TiO_2 (110): A) SUPERFÍCIE “PERFEITA” E B) SUPERFÍCIE COM DEFEITOS.	7
FIGURA 2 – EXEMPLOS DE ESPECTROS OBTIDOS DA PRESSÃO DA MASSA DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM ENSAIOS DE TPD PARA A SUPERFÍCIE DE TiO_2 (110) [4].....	7
FIGURA 3 – ESQUEMA DO APARELHO MULTITÉCNICA.....	9
FIGURA 4 – SISTEMA AMOSTRA E FILAMENTO DE AQUECIMENTO.....	10
FIGURA 5 – FONTE DE ALTA TENSÃO <i>GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC</i> , MODELO EW1R600 (PAINEL FRONTAL)	11
FIGURA 6 – LEGENDA DOS PINOS DISPONÍVEIS NO PAINEL ANTERIOR DA FONTE DE ALTA TENSÃO PARA CONTROLO REMOTO.....	12
FIGURA 7 – DESENHO DO PAINEL FRONTAL E ANTERIOR DA FONTE DE CORRENTE.....	13
FIGURA 8 – ESQUEMA DE LIGAÇÕES DO CIRCUITO INDEPENDENTE PARA FORNECER CORRENTE AO FILAMENTO.....	13
FIGURA 9 – INTEGRADO TRANSDUTOR DE TEMPERATURA AD595	14
FIGURA 10 – RESULTADOS DOS 7 ENSAIOS PARA VARIAÇÃO DO V_{OUT} EM FUNÇÃO DO V_{IN} DO AD595.....	16
FIGURA 11 – VARIAÇÃO DO V_{OUT} DA FONTE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO TERMOPAR.....	17
FIGURA 12 – PRINCIPAIS COMPONENTES DO QUADRUPOLO DE MASSA.....	18
FIGURA 13 – ESQUEMA DE LIGAÇÕES PARA O CONTROLO DO AQUECIMENTO.	20
FIGURA 14 – CIRCUITO FINAL DE LIGAÇÕES PARA CORRENTE NO FILAMENTO FORNECIDA PELO CIRCUITO INDEPENDENTE (LINHA CONTÍNUA) E PELA FONTE DE CORRENTE (LINHA A TRACEJADO)	21
FIGURA 15 – ESQUEMA DO CONTROLO PID	23
FIGURA 16 – CÓDIGO EM LABVIEW DO CONTROLADOR PID DESENVOLVIDO	24
FIGURA 17 – SUBVIs DESENVOLVIDOS PARA A COMUNICAÇÃO COM A PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS DT3000.....	25
FIGURA 18 – FLUXOGRAMA DO PRIMEIRO ALGORITMO DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO	27
FIGURA 19 – CÓDIGO EM LABVIEW DO PRIMEIRO ALGORITMO DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO.....	27
FIGURA 20 – GRÁFICO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS PARA O PRIMEIRO PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO	28
FIGURA 21 – FLUXOGRAMA DO SEGUNDO ALGORITMO DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO	29
FIGURA 22 – CÓDIGO EM LABVIEW DO SEGUNDO ALGORITMO DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO.....	30
FIGURA 23 – GRÁFICO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS COM O SEGUNDO PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO	31
FIGURA 24 – CÓDIGO EM LABVIEW DESENVOLVIDO PARA COMUNICAÇÃO COM QMA NA OPÇÃO MID.....	33
FIGURA 25 – DIAGRAMA DA MÁQUINA DE ESTADOS DESENVOLVIDA EM LABVIEW PARA O PROGRAMA TPD.....	34
FIGURA 26 – PAINEL FRONTAL “TPD”.....	36
FIGURA 27 – GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ARREFECIMENTO DA AMOSTRA COM AZOTO LÍQUIDO.	38
FIGURA 28 – GRÁFICO DUM RGA REGISTADO AO LONGO DOS 20 MINUTOS DE DEPOSIÇÃO DE ÁGUA, PARA O 1º ENSAIO... ..	40
FIGURA 29 – GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O 1º ENSAIO.....	41
FIGURA 30 – GRÁFICO DA INTENSIDADE DA MASSA 18 EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O 1º ENSAIO	41
FIGURA 31 – GRÁFICO DA INTENSIDADE DA MASSA 18 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O 1º ENSAIO	41
FIGURA 32 – GRÁFICO DUM RGA REGISTADO AO LONGO DOS 10 MINUTOS DE DEPOSIÇÃO DE ÁGUA, PARA O 2º ENSAIO	43
FIGURA 33 – GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O 2º ENSAIO.....	44
FIGURA 34 – GRÁFICO DA INTENSIDADE DA MASSA 18 EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O 2º ENSAIO	44
FIGURA 35 – GRÁFICO DA INTENSIDADE DA MASSA 18 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O 2º ENSAIO	44

FIGURA 36 - GRÁFICO DUM RGA REGISTRADO AO LONGO DOS 10 MINUTOS DE DEPOSIÇÃO DE ÁGUA, PARA O 3º ENSAIO ...	45
FIGURA 37 – GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O 3º ENSAIO.....	46
FIGURA 38 – GRÁFICO DA INTENSIDADE DA MASSA 18 EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O 3º ENSAIO	47
FIGURA 39 – GRÁFICO DA INTENSIDADE DA MASSA 18 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O 3º ENSAIO	47
FIGURA 40 – GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS 3 ENSAIOS DE TPD	48
FIGURA 41 – GRÁFICO DA INTENSIDADE DA MASSA 18 EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS 3 ENSAIOS DE TPD.....	49
FIGURA 42 – GRÁFICO DO TEMPO DE RESPOSTA DO QMA EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA OS 3 ENSAIOS	50
FIGURA 43 – GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA PRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE OS TESTES REALIZADOS PARA A TPD	51
FIGURA 44 - GRÁFICO DA INTENSIDADE DE MASSA 18 E DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE RESPOSTA DO QMA EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O TESTE DE TPD REALIZADO ANTES O 1º ENSAIO	52
FIGURA 45 - GRÁFICO DA INTENSIDADE DE MASSA 18 E DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE RESPOSTA DO QMA EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA O TESTE DE TPD REALIZADO APÓS O 3º ENSAIO.....	53
FIGURA 46 - ESQUEMA DO PORTA-AMOSTRAS, EM VISTA EXPANDIDA [2]	56
FIGURA 47 - ESQUEMA ELÉCTRICO DA FONTE DE CORRENTE [2].....	57
FIGURA 48 – PAINEL FRONTAL “QMA – MID”.....	58
FIGURA 49 - PAINEL FRONTAL “READ TEMPERATURE”	58
FIGURA 50 - PAINEL FRONTAL “VOLTAGE RAMP”	59
FIGURA 51 - PAINEL FRONTAL “QMA – RGA”.....	59
FIGURA 52 - PAINEL FRONTAL “MANUAL CONTROL”	60
FIGURA 53 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO ESTADO “AQUECIMENTO RAMPA DE TENSÃO”	60
FIGURA 54 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO ESTADO “AQUECIMENTO MANUAL”	61
FIGURA 55 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO ESTADO “RGA”.....	61
FIGURA 56 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO ESTADO “LER TEMPERATURA”	62
FIGURA 57 – RESULTADO DO XPS DA AMOSTRA DE TiO ₂ – TITÂNIO 2p3/2 E 2p1/2.....	63
FIGURA 58 – RESULTADO DO XPS DA AMOSTRA DE TiO ₂ – OXIGÉNIO 1s	63

Índice de Tabelas

TABELA 1 - PARÂMETROS DOS ENSAIOS REALIZADOS PARA O AD595	15
TABELA 2- RESUMO DAS LIGAÇÕES PARA O CONTROLO DO AQUECIMENTO.	20
TABELA 3 - CORRESPONDÊNCIA DOS TERMINAIS DA PLACA DT3000 COM OS CANAIS PARA OS SUBVIS	26
TABELA 4 – PARÂMETROS DOS ENSAIOS REALIZADOS COM O PRIMEIRO PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO	28
TABELA 5 – PARÂMETROS DOS ENSAIOS REALIZADOS COM O SEGUNDO PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA O AQUECIMENTO CONTROLADO	31
TABELA 6 – CONDIÇÕES DA DEPOSIÇÃO DE H ₂ O PARA O 1º ENSAIO DE TPD.....	39
TABELA 7 – PARÂMETROS DA TPD PARA 1º ENSAIO.....	40
TABELA 8 - CONDIÇÕES DA DEPOSIÇÃO DE H ₂ O PARA O 2º ENSAIO DE TPD	42
TABELA 9 – PARÂMETROS DA TPD PARA O 2º ENSAIO	43
TABELA 10 - CONDIÇÕES DA DEPOSIÇÃO DE H ₂ O PARA O 3º ENSAIO DE TPD	45
TABELA 11 – PARÂMETROS PARA O 3º ENSAIO DE TPD	46
TABELA 12- PARÂMETROS IMPOSTOS NO QMA DURANTE OS TESTES DE TPD.....	64
TABELA 13 – CUSTOS DO PROJECTO	64

I. Introdução ao Projecto

I.1. Objectivos

Este projecto teve como objectivo principal a implementação e o desenvolvimento a técnica de Dessorção Térmica Programada, Temperature Programmed Desorption (TPD), ou também mencionada como Espectroscopia por Dessorção Térmica, Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) [1]. É uma técnica que envolve a detecção de partículas desorvidas duma amostra sujeita a um aquecimento gradual e controlado.

A estrutura do trabalho dividiu-se em três partes essenciais:

1. Planear e montar o sistema físico para implementar a técnica TPD;
2. Desenvolver um programa em LabView para o controlo do aquecimento da amostra e para a espectrometria das partículas desorvidas;
3. Testar o sistema implementado obtendo espectros de intensidade das partículas desorvidas e interpretando os resultados.

Inicialmente foi indispensável conhecer e dominar os equipamentos usados para o aquecimento controlado e para a espectrometria, fazer reparações e substituições necessárias nos componentes, assim como as ligações entre instrumentos e computador para comunicação dos dados.

O passo seguinte foi iniciar a programação em LabView com a finalidade de criar um programa capaz de fazer o aquecimento controlado da amostra segundo uma rampa de temperatura/tempo pretendida. O programa também deve ser capaz de comunicar com o espectrómetro de massa onde se tem a informação da intensidade das massas desorvidas ao longo do aquecimento, e apresentar gráficos e tabelas úteis para os posteriores estudos como o da temperatura de dessorção ou da energia de ligação.

A última parte do trabalho residiu nos testes ao sistema implementado através da obtenção de vários espectros para a dessorção de H_2O na superfície da amostra TiO_2 (110) e comparação dos resultados com os de outras experiências semelhantes.

I.2. Método Experimental

A técnica de Dessorção Térmica Programada foi implementada no aparelho Multitécnica existente no laboratório das actividades de investigação da linha 1 do CEFITEC em Ciência e Engenharia de Superfícies. Resumidamente este aparelho consiste numa câmara ligada a um sistema de ultra-alto-vácuo permanente onde é possível analisar a superfície de amostras através de diferentes técnicas.

O processo escolhido para variar a temperatura da amostra foi recorrer ao impacto físico de electrões provenientes do aquecimento de um filamento percorrido por corrente eléctrica – efeito Joule. O processo de aumento de temperatura na amostra pode ser feito através da variação da corrente do filamento, que se reflecte no número de electrões emitidos para a amostra, ou através da variação da tensão de aceleração aplicada entre a amostra e o filamento, que altera a energia dos electrões emitidos. Ao fluxo de electrões emitidos do filamento chama-se corrente de emissão.

No aparelho Multitécnica existe um porta-amostras que reúne as condições necessárias para o aquecimento controlado. Este suporte tem um termopar em permanente contacto com a amostra, sendo assim possível conhecer a sua temperatura a cada instante do processo, e um filamento para o aquecimento da amostra ligado a uma fonte de tensão e uma fonte de corrente programáveis.

O Espectrómetro de Massa tipo Quadrupolo - Quadrupole Mass Analyser (QMA) - existente no Multitécnica foi o instrumento de espectrometria utilizado para detecção das partículas desorvidas da amostra.

Todo o sistema para a técnica TPD - filamento, amostra, termopar e Quadrupolo - deverá estar em ultra-alto-vácuo (UHV) de modo a ter o ambiente o mais limpo possível de contaminação de gases residuais para que se detecte apenas os componentes desorvidos da amostra, e para que também se mantenha o equilíbrio adsorção/dessorção.

Quanto à implementação da técnica, existem três tarefas principais conduzidas pelo computador para se construir o programa para a TPD:

1. Leitura da temperatura na amostra através do termopar;
2. Controlo do aquecimento da amostra através da programação da tensão de aceleração, da corrente de emissão e/ou da corrente do filamento;
3. Registo da intensidade da massa desorvida em função do tempo.

A comunicação dos dados do termopar e das fontes de tensão e corrente para o computador é feita por intermédio duma placa de aquisição de dados instalada no computador Multitécnica, enquanto a obtenção de dados do Quadrupolo é feita por ligação USB directamente ao computador.

O programa desenvolvido para a TPD foi feito em linguagem LabView na versão 7.1, disponível no computador do Multitécnica.

II. Conceitos Físicos Fundamentais

II.1. Adsorção

A adsorção é o fenómeno de atracção entre átomos ou moléculas de um gás ou líquido com uma superfície sólida exposta. As partículas ficam adsorvidas numa superfície quando a interacção de atracção entre estas é superior ao efeito do movimento térmico, dependendo portanto da temperatura. O processo de adsorção pode ser físico ou químico. Quando a atracção é essencialmente resultado das forças de Van-der-Waals a adsorção física acontece, e a partícula desorvida mantém a sua “identidade”. A adsorção química ocorre quando é formada uma ligação química entre as partículas adsorvidas e a superfície [1].

II.2. Dessorção

A dessorção é o fenómeno oposto à adsorção, ou seja, é o processo libertação das partículas adsorvidas numa substância para o meio envolvente.

Após a adsorção, as partículas adsorvidas permanecem na superfície sólida quase indefinidamente desde que a temperatura seja baixa. No entanto, assim que é feito um aumento de temperatura ao longo do tempo, a probabilidade de dessorção aumenta também.

Usualmente referida como a equação de Polanyi-Wigner [1,2], a equação geral para a taxa de dessorção é:

$$R = rN^m = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) N^m \quad (1)$$

Em que A é a frequência com que uma molécula adsorvida tenta superar a sua barreira de potencial de dessorção, E_a é a energia de activação da dessorção (energia de ligação), R é a constante dos gases, T é a temperatura, N é a concentração do material adsorvido, e m é a ordem cinética de dessorção. Ao termo r chama-se a razão de dessorção.

A dessorção atômica ou molecular simples é caracteristicamente um processo de primeira ordem, ou seja, uma molécula ou átomo é desorvido da superfície mantendo a sua estrutura inicial. A dessorção molecular recombinativa é geralmente um processo de segunda ordem, em que os átomos ou moléculas são desorvidos e recombinam-se formando outras moléculas [3].

II.3. Temperatura de Dessorção

Muitas das experiências de dessorção térmica programada têm tipicamente como objectivo principal encontrar a temperatura para a qual é feita a dessorção das partículas da amostra - Temperatura de Dessorção. Assim, deve ser feito um aumento de temperatura da amostra gradual e, ao mesmo tempo, observar a intensidade de partículas desorvidas no tempo de modo a ser possível concluir para que temperatura se atingiu o máximo da dessorção.

Tendo em conta a equação (1) e a linearidade do aquecimento da amostra em função do tempo, chega-se à seguinte equação:

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} m N^{m-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (2)$$

Em que T_p é a temperatura à qual se atinge o máximo da taxa de dessorção e β é a taxa de aquecimento gradual, dT/dt .

Para o caso de se ter uma dessorção de primeira ordem, $m=1$, a equação (2) pode ser escrita:

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (3)$$

Para este caso o pico máximo de dessorção é independente da cobertura relativa da superfície, visto não ter nenhum termo relacionado com N . Portanto, o pico máximo de dessorção aparece sempre à mesma temperatura, para qualquer cobertura relativa da superfície, variando apenas a sua intensidade.

Para os processos de 1ª ordem o valor de A é geralmente assumido da mesma ordem de grandeza da frequência vibracional molecular, de valor padrão na ordem dos 10^{13} Hz [2].

Para o caso de $m=2$, a equação (2) pode ser escrita:

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{2NA}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad \text{Eq.4}$$

Neste caso a cobertura relativa da superfície influencia a temperatura à qual se obtém o máximo de dessorção. Para um valor fixo de E_a , quando N aumenta o valor de T_p diminui.

II.4. Obtenção da Energia de Ligação

Ao longo do aquecimento, as partículas adsorvidas vão ganhando energia suficiente para escapar da superfície da amostra. A temperatura vai sendo aumentada até que não se detectem mais partículas no espectrómetro de massa, indicando assim que todo o filme foi desorvido e a superfície da amostra está limpa. No instante para o qual é atingido o máximo de intensidade na massa detectada no Quadrupolo é também atingido o máximo da dessorção térmica. Verifica-se então a temperatura T_p em que foi atingido o máximo de dessorção.

Com os dados experimentais da variação da temperatura em função do tempo β e da temperatura de dessorção T_p , e com a informação sobre o tipo de dessorção e o valor de N , no final das experiências práticas é possível partir-se para o estudo da energia de ligação das partículas desorvidas da amostra através da equação (2).

II.5. Dessorção de H₂O no TiO₂ (110)

Para os testes experimentais ao sistema desenvolvido foi usada a dessorção de partículas de água numa amostra de TiO₂ (110). A molécula de água pode ser adsorvida na superfície do TiO₂ (110) por processos de 1ª ordem e 2ª ordem, e, consequentemente,

quando é feito o aquecimento do sistema, são observados picos de dessorção da água em função da temperatura referentes aos vários tipos de adsorção [4,5].

Para os processos de 2ª ordem a molécula de H_2O sofre dois tipos de dissociação na superfície de TiO_2 (110): dissociação por adsorção nos átomos do titânio e dissociação por adsorção nas lacunas de oxigénio (Figura 1). Os picos de dessorção da água referentes a estes dois processos de dissociação são normalmente associados às temperaturas de $-23^\circ C$ a $27^\circ C$ e $227^\circ C$, respectivamente.

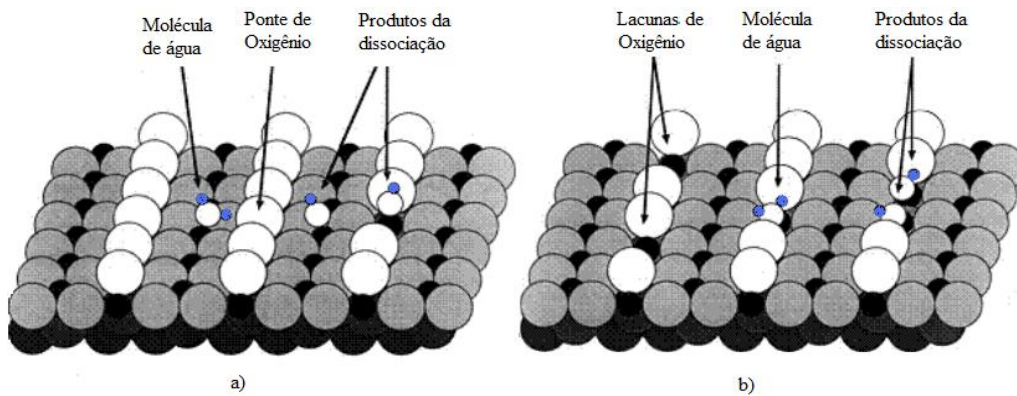


Figura 1 – Esquema dos possíveis mecanismos adsorção da água por dissociação da água na superfície de TiO_2 (110): a) superfície “perfeita” e b) superfície com defeitos.

Para os processos de 1ª ordem, as moléculas de H_2O podem-se ligar à superfície do TiO_2 (110) pelos átomos de oxigénio desta através dos átomos hidrogénios formando pontes de hidrogénio, ou apenas pela condensação da água, que forma camadas de gelo sobre a monocamada de água já adsorvida na superfície. O pico de dessorção da água para as camadas de gelo é observado para temperaturas de $-124^\circ C$ a $-113^\circ C$, enquanto o pico referente às pontes de hidrogénio é observado para temperaturas em torno dos $-103^\circ C$.

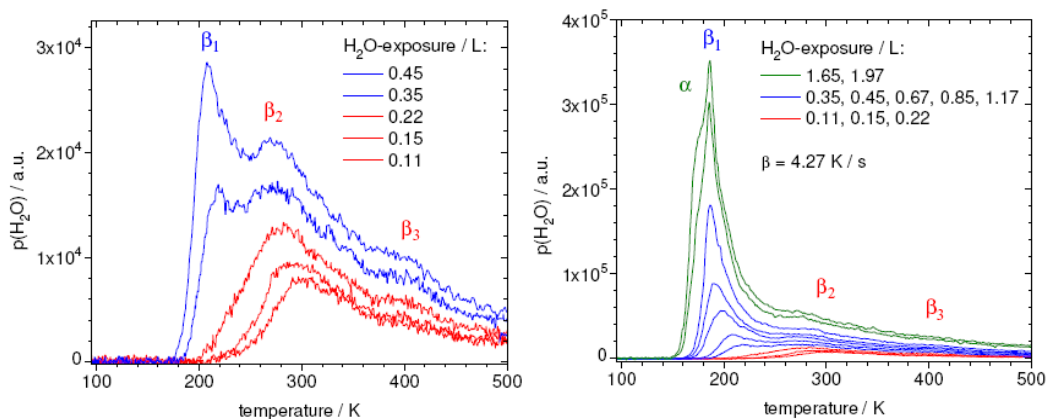


Figura 2 – Exemplos de espectros obtidos da pressão da massa de água em função da temperatura em ensaios de TPD para a superfície de TiO_2 (110) [4]

III. Componentes para a Técnica Dessorção Térmica

Programada (TPD)

III.1. Aparelho Multitécnica

O aparelho Multitécnica é um complexo conjunto de equipamentos existente no laboratório do CEFITEC que permite a análise de superfícies de amostras através de várias técnicas (Figura 3).

O aparelho Multitécnica foi projectado para ser versátil, estar em constante mudança e adaptação às necessidades do laboratório e da investigação aí desenvolvida e onde seja possível abranger várias técnicas de análise de amostras in-situ.

Este aparelho consiste numa câmara principal para análise de superfícies, com várias janelas onde são acoplados os instrumentos necessários para cada técnica de análise. As amostras a estudar podem ser colocadas na câmara principal pela pré-câmara, onde é feito um pré-vácuo, ou são colocadas no porta-amostras de acesso directo à câmara principal.

A câmara principal está ligada a um circuito de vácuo permanente onde é possível chegar-se a 10^{-10} mbar de pressão no seu interior. O sistema de bombeamento de ultra-alto-vácuo é assegurado por três bombas: uma bomba iónica, uma bomba criogénica e uma bomba de sublimação de titânio. O pré-vácuo na câmara principal e na pré-câmara é feito por uma bomba turbo-molecular, apoiada por uma bomba de diafragma.

Os vários instrumentos instalados actualmente no Multitécnica permitem estudar a superfície de amostras através das técnicas tais como espectroscopia de foto-electrões de raios-X (XPS), espectroscopia de dispersão de iões (LEIS), espectroscopia de electrões Auger (AES) e espectrometria de massa de iões secundários (SIMS).

Na zona do Multitécnica estão ainda disponíveis para ligar ao sistema fontes de tensão, fontes de corrente, sensores de temperatura, e um computador, onde existem vários programas úteis que foram sendo desenvolvidos ao longo do tempo para as diferentes técnicas usadas.

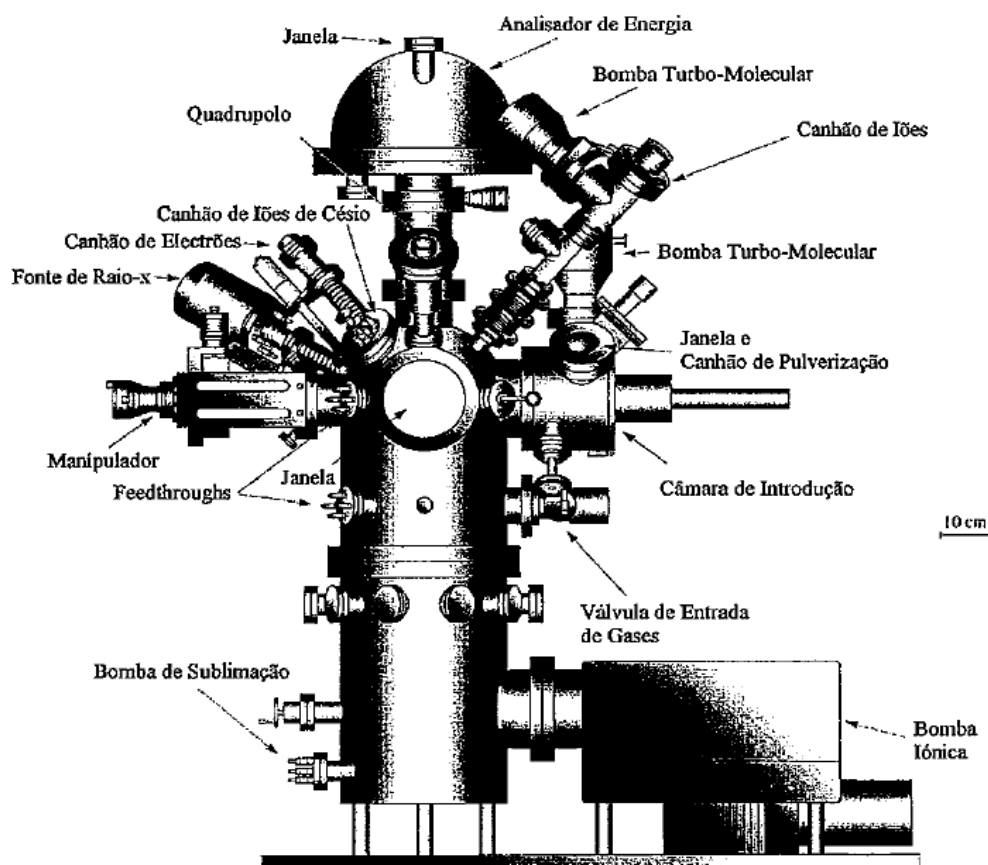


Figura 3 – Esquema do aparelho Multitécnica

III.2. Sistema de Aquecimento Controlado da Amostra

Para a implementar a técnica TPD a amostra deve estar inserida num sistema de aquecimento que possa ser controlado e programado.

III.2.1. Aquecimento por Impacto Electrónico

O aquecimento da amostra é feito através do bombardeamento de electrões emitidos dum filamento quente. Este filamento é percorrido por uma corrente e sofre um aumento de temperatura, devido ao efeito Joule, tornando-o emissor de electrões. A densidade de corrente de electrões emitidos J_{et} é dada pela lei de Richardson-Dushman [1]:

$$J_{et} = A.T^2 \exp\left(\frac{-q.\phi}{k_B.T}\right) \quad (5)$$

Em que A é a constante de Richardson e depende do material utilizado, T é a temperatura em Kelvin, q é a carga elementar ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$), ϕ é a função trabalho do material e k_B é a constante de Boltzmann.

Entre o filamento e a amostra é aplicada uma tensão de modo a acelerar os electrões emitidos do filamento. No caso do projecto a amostra é ligada à terra, ou seja, a potencial zero, e a tensão aplicada no filamento é negativa, acelerando os electrões no sentido da amostra. Os electrões colidem com a amostra e ocorrem fenómenos de transferência de energia entre estes e os átomos da amostra. Parte dessa energia é convertida em energia térmica e aquece a amostra e, consequentemente, o material adsorvido na superfície superior (Figura 4).

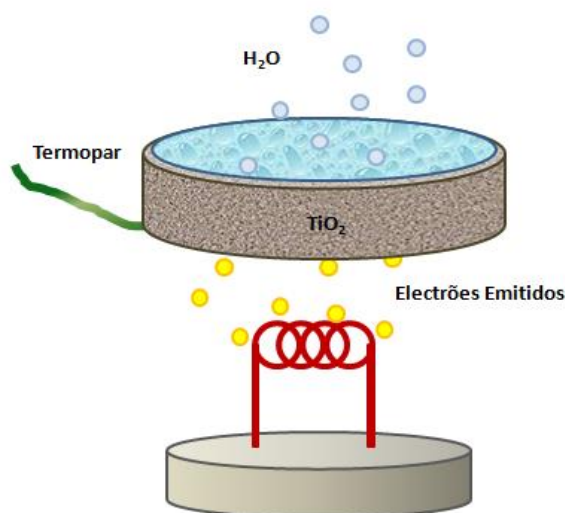


Figura 4 – Sistema Amostra e Filamento de Aquecimento

Com este esquema pode-se ter vários processos de aumento da temperatura da amostra:

1. Fornecer um sinal fixo de corrente ao filamento e variar apenas o valor da tensão aceleração para o aquecimento.
2. Fornecer um sinal fixo de tensão de aceleração e variar apenas o valor da corrente para o aquecimento.
3. Uma fusão dos processos 1 e 2. Por exemplo: estabelecer vários patamares de corrente e aumentar a tensão de aceleração entre estes até se atingir um determinado valor de temperatura, e partir-se para o patamar seguinte de corrente.

O filamento de aquecimento da amostra é feito de tungsténio toriado e tem a configuração de um cátodo enrolado.

III.2.2. Porta-amostras

A amostra usada para a dessorção térmica programada foi colocada no porta-amostras [2] que entra directamente na câmara principal. Este está dimensionado para trabalhar de 77K a 1270K de temperatura, obtendo-se as temperaturas abaixo 273,15K introduzindo Azoto líquido no tubo criogénico. No Anexo I encontra-se um esquema em vista expandida do porta-amostras utilizado.

No porta-amostras, a amostra está em permanente contacto com um termopar tipo K onde é feita a leitura da sua temperatura a cada instante do processo.

Para os testes da dessorção térmica programada usou-se uma amostra nova de TiO_2 . Para esta ser colocada foi necessário abrir a câmara principal e retirar o porta-amostras, onde se acabou por reparar alguns dos seus componentes. Substituiu-se o anel de molibdénio, tentou-se reforçar a estabilidade do contacto do termopar com a amostra e reparou-se um grupo de fios de cobre.

III.2.3. Fonte de Alta Tensão

A fonte para fornecer a tensão de aceleração aos electrões emitidos é *Glassman High Voltage, Inc* modelo EW1R600 (Figura 5). No Apêndice I encontra-se a descrição mais detalhada das suas características.



Figura 5 – Fonte de Alta Tensão *Glassman High Voltage, Inc*, modelo EW1R600 (painel frontal)

No painel frontal da Fonte de Alta Tensão é possível controlar a tensão no filamento (tensão de aceleração) e a corrente de emissão manualmente, e no painel anterior existem disponíveis pinos TB1 (Figura 6) para o controlo remoto destas duas grandezas.

TB1 LEGEND		
1 GROUND	5 V-PROGRAM	9 LOCAL I-CONT
2 COMMON	6 LOCAL V-CONT	10 REFERENCE
3 INTERLOCK	7 I-MONITOR	11 H V ENABLE
4 V-MONITOR	8 I-PROGRAM	12 X1

Figura 6 – Legenda dos pinos disponíveis no painel anterior da Fonte de Alta Tensão para controlo remoto.

Os pinos TB1 podem enviar e receber tensões de 0 a 10 V, que correspondem, respectivamente, aos valores mínimo e máximo que a grandeza em causa pode atingir. Os valores máximos para a tensão no filamento e para a corrente de emissão são respectivamente 1000 V e 600 mA.

Na Fonte de Alta Tensão foi necessário substituir o potenciómetro de controlo manual da tensão.

III.2.4. Fonte de Corrente

A Fonte de Corrente inicialmente usada foi construída anteriormente por David M. V. C. Alves no âmbito do seu projecto final de curso [2] e foi projectada para fornecer corrente de 0 a 10 A ao filamento (Figura 7). No Anexo II encontra-se o seu esquema eléctrico.

No painel frontal da Fonte de Corrente é possível controlar manualmente a corrente no filamento, e no painel anterior tem-se acesso a duas das portas D9 - uma preta e uma azul – com ligações internas entre si. Na porta D9 preta é possível controlar remotamente a corrente no filamento através de tensões de 0 a 10V.

No painel anterior tem-se também uma entrada para cabo coaxial que faz ligação internamente ao filamento. A esta entrada foi então ligado um cabo com a tensão dada pela Fonte de Alta Tensão a fim de fornecer essa tensão ao filamento.

Esta fonte foi dimensionada para comunicar com o termopar tipo K para a leitura da temperatura da amostra através dos integrados transdutor de temperatura AD595 (Apêndice II) e isolador de sinais ISO102.

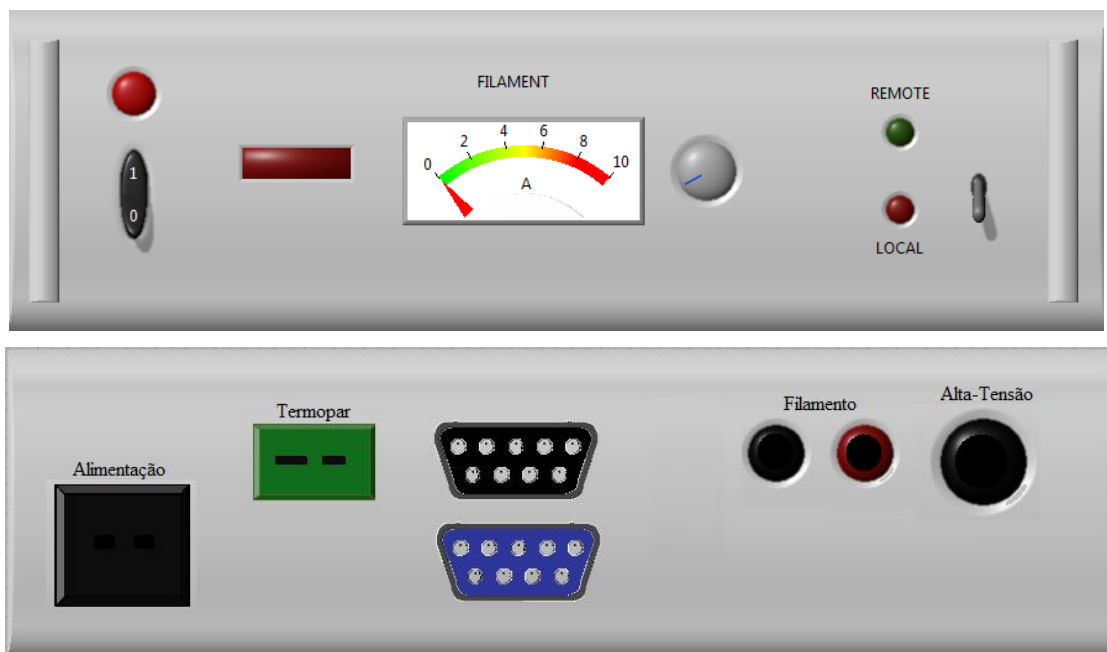


Figura 7 – Desenho do painel frontal e anterior da Fonte de Corrente

Porém, ao longo das experiências, verificou-se que a Fonte de Corrente não estava a funcionar correctamente e não era possível fornecer nem manualmente nem remotamente uma corrente estável ao filamento. Montou-se um circuito independente para fornecer corrente ao filamento de forma a obter uma corrente mais estável, embora controlado manualmente (Figura 8).

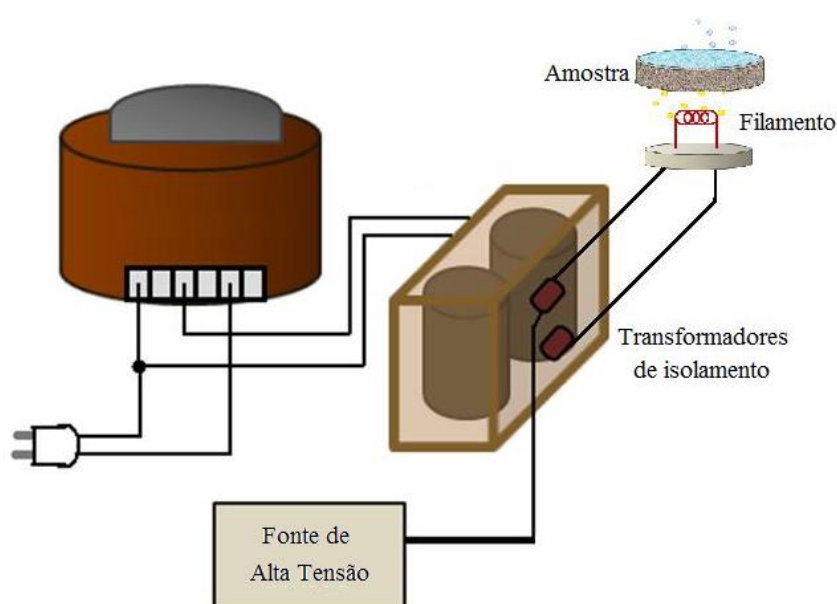


Figura 8 - Esquema de ligações do circuito independente para fornecer corrente ao filamento

Assim, para cada ensaio a corrente foi fixada previamente, ficando constante durante o processo de aquecimento, sendo este apenas feito pelo aumento controlado da tensão.

No entanto, a Fonte de Corrente continuou a ser usada para a comunicação dos dados com o computador - tensão de aceleração, corrente de emissão, e temperatura - e para alimentação dos integrados AD595 e ISO102. Neste sentido, foi indispensável reparar alguns componentes da fonte e introduzir uma ventoinha para arrefecer os integrados.

III.2.5. Calibração do Integrado Transdutor de Temperatura AD595

O termopar é um sensor de temperatura, baseado no efeito de Seebeck, que traduz numa diferença de potencial o valor de temperatura que está a medir. O integrado transdutor de temperatura AD595 converte os valores de tensão aos terminais do termopar V_{in} em sinais de tensão de saída V_{out} segundo a equação (6), para temperaturas entre os -200°C e 1200°C .

$$V_{out} = 247,3 * V_{in} + 2,720 \quad (6)$$

Segundo os dados do fabricante, para uma melhor linearização da resposta do integrado quando o termopar lê valores de temperatura negativos em graus Célsius, e consequentemente valores negativos de tensão de entrada V_{in} , deve ser colocada uma resistência de $1\text{k}\Omega$ à tensão de entrada, entre os pinos 1 e 4 (Figura 9).

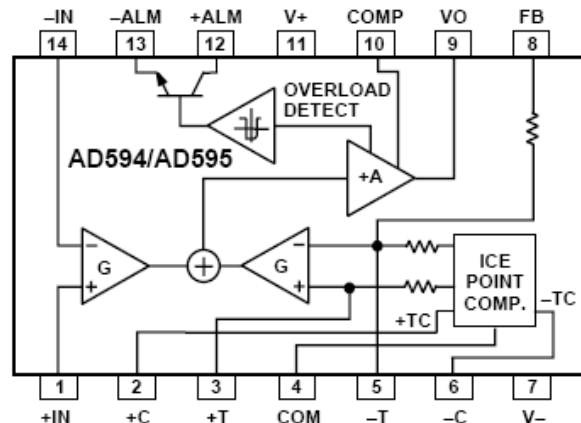


Figura 9 - Integrado transdutor de temperatura AD595

A fim de verificar o funcionamento do integrado AD595 segundo a equação (6) foram realizados vários ensaios (Figura 10). Nos ensaios mediram-se os valores de tensão de saída V_{out} em função das tensões de entrada V_{in} para os vários parâmetros da Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros dos ensaios realizados para o AD595

Ensaio	Alimentação	V- (V)	V+ (V)	Resistência (pinos 1 e 4)	V _{in} (pinos 1 e 14)	V _{out} (pinos 4 e 9)
1	Externa	0	5	∞	Externo	AD595
2	Externa	0	15	∞	Externo	AD595
3	Externa	-5,7	12,1	∞	Externo	AD595
4	Externa	-5,7	12,1	1k Ω	Externo	AD595
5	Fonte de Corrente	-5,7	12,1	1k Ω	Externo	AD595
6	Fonte de Corrente	-5,7	12,1	1k Ω	Externo	AD595
7	Fonte de Corrente	-5,7	12,1	1k Ω	Externo	ISO102
8	Fonte de Corrente	-5,7	12,1	1k Ω	Termopar	Fonte de Corrente

Os testes foram realizados apenas para tensões de entrada positivas, que correspondem a temperaturas positivas do termopar, dado que se previa que apenas se iria trabalhar nesta gama de temperaturas.

No Apêndice II é apresentada a “Table I” para a correspondência dos valores de temperatura com os valores do V_{out} . Esta tabela indica que os valores de V_{out} em mV correspondem aproximadamente uma ordem de grandeza acima dos valores em graus Celsius. Os ensaios foram realizados para tensões V_{out} de 0 mV a 12000 mV, o que corresponde à gama de temperaturas dos 0°C aos 1200°C.

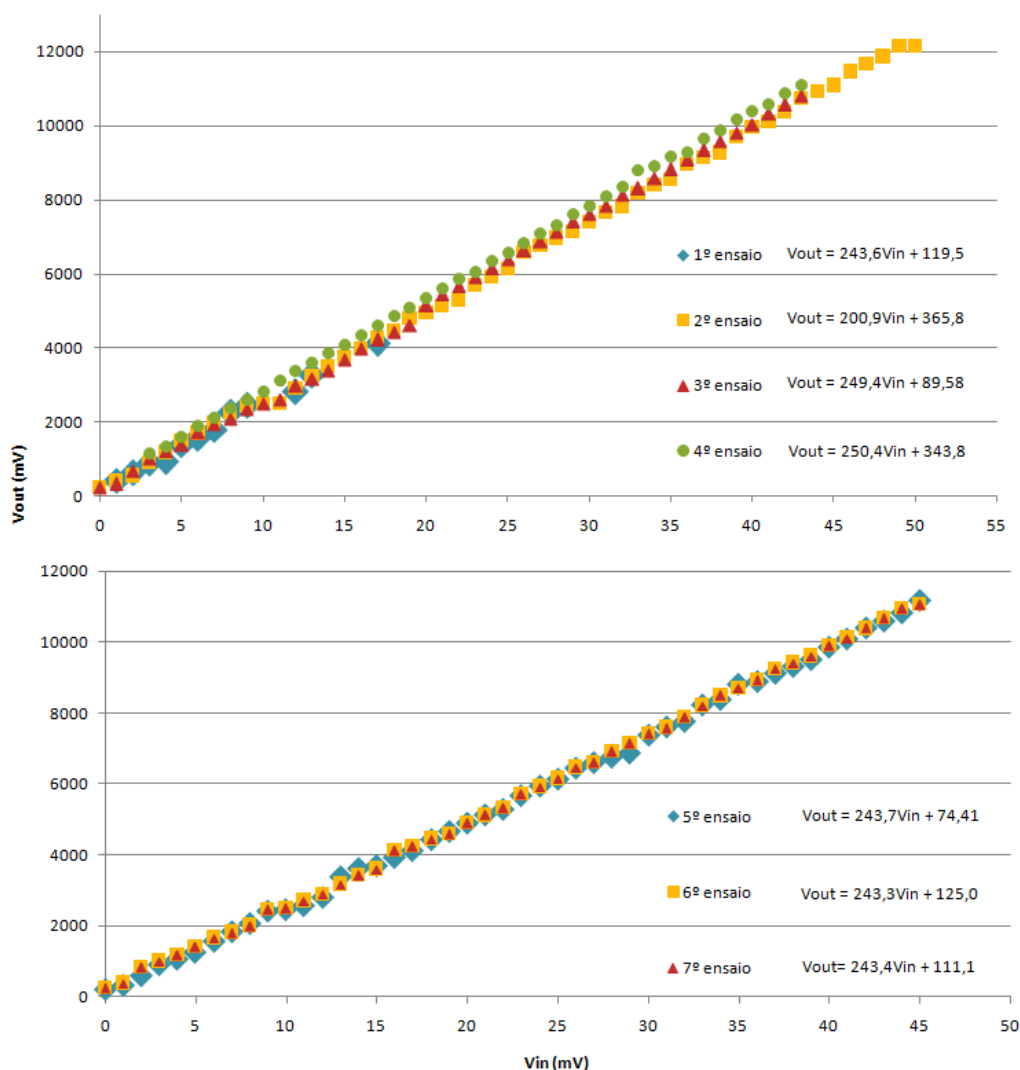


Figura 10 - Resultados dos 7 ensaios para variação do V_{out} em função do V_{in} do AD595

Os ensaios permitiram confirmar que, na gama de temperaturas estudadas, o integrado AD595 estava a funcionar muito próximo do pretendido, fazendo a linearização prevista pela equação (6).

Para o 8º ensaio (Figura 11) foram ligados directamente ao V_{in} do integrado os terminais dum termopar do tipo K, onde se foi variando lentamente a temperatura deste usando um banho de água, e a tensão de saída V_{out} foi lida já nos terminais da porta D9 preta da Fonte de Corrente.

O declive da recta V_{out} em função da Temperatura obtido é de 10, o que indica que o valor do V_{out} (mV) é aproximadamente uma ordem de grandeza acima do valor da Temperatura em graus Célsius, como é previsto na “Table I” do Apêndice II.

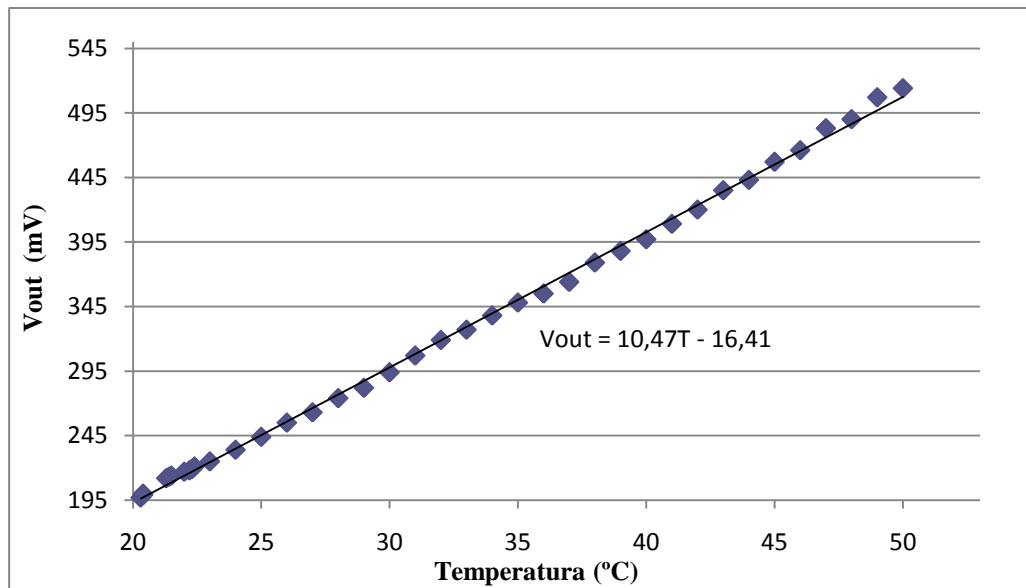


Figura 11 – Variação do V_{out} da Fonte de Corrente em função da temperatura do termopar

Assim, concluiu-se que o processo de aquisição do valor da temperatura do termopar na gama das temperaturas positivas está a funcionar correctamente.

III.3. Analisador de Massa Quadrupolo (QMA)

O Quadrupolo usado é o *HAL Quadrupole Gas Analyzer* modelo *HAL301* da *Hiden Analytical*, que está colocado sobre a câmara principal e apontado para a superfície da amostra de modo a detectar as massas que são daí desorvidas. Este aparelho pode ser controlado manualmente pelas teclas de acesso às *soft-keys* dos vários menus, ou remotamente por ligações no painel anterior. Para o registo dos espectros obtidos foram usadas ligações já feitas do painel anterior a um cabo USB.

O aparelho Quadrupolo (Figura 12) tem três componentes principais [6]:

1. A fonte de iões com o ionizador por impacto electrónico;
2. O analisador de massas quadrupolo constituído por quatro cilindros metálicos;
3. O detector de iões que tem na sua base de detecção um multiplicador de electrões tipo *channeltron*.

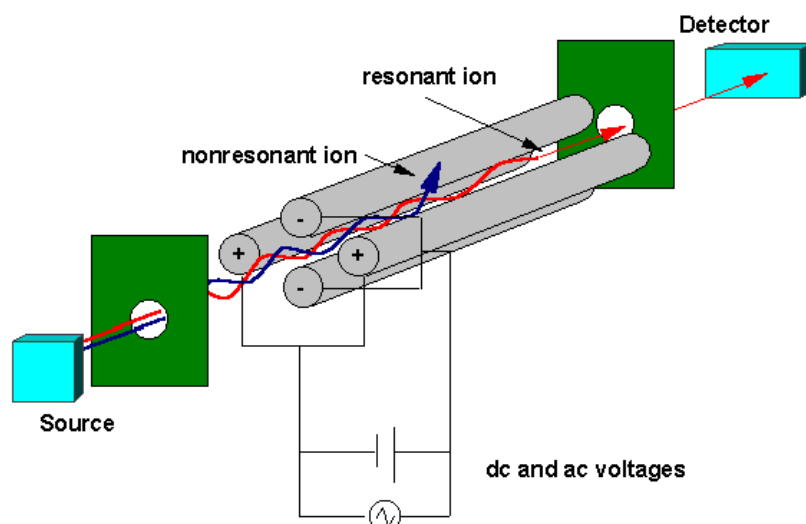


Figura 12 – Principais componentes do Quadrupolo de Massa

Depois de desorvidas, as partículas entram na fonte de íons do espectrómetro e são ionizadas por impacto de electrões. Uma vez ionizadas, as partículas entram no quadrupolo, que é o componente do espectrómetro responsável por filtrar os íons com base em sua relação massa carga (m/Z_e)

Um analisador de massas tipo Quadrupolo consiste em quatro cilindros metálicos paralelos, nos quais se aplica um potencial com dois componentes, um do tipo DC e um do tipo RF (rádio frequência). Os cilindros opostos estão ligados electricamente. Os íons produzidos na fonte de ionização são focalizados no centro da região entre os quatros cilindros e atravessam o quadrupolo axialmente.

Através da análise das equações diferenciais para o movimento dos íons sujeitos a este campo de potenciais (equações de Mathieu) conclui-se que para cada tipo de ião com uma razão m/e , só certos valores de tensão aplicada resultam em trajetórias estáveis ao longo dos cilindros. Para os restantes valores de tensões, a amplitude das oscilações aumenta exponencialmente fazendo com que o ião saia do eixo z e não chegue ao detector. Ao ião que atravessa os cilindros chegando ao detector chama-se ião ressonante, sendo os outros íons que saltam da região interna do quadrupolo os íons não ressonantes.

O Quadrupolo faz então o varrimento espectral de massas desorvidas cruzando a informação dos valores das tensões com a informação do detector.

Este Quadrupolo *HAL301* usado é um instrumento já com mais de 20 anos de idade e também teve que ser sujeito a algumas reparações. O *channeltron* é o componente onde é feita a multiplicação dos electrões que resultam do impacto dos íons no detector,

e teve que ser substituído. Para além desta substituição, houve necessidade de proceder, por diversas vezes, à reparação de fios partidos e substituição de fichas de contacto.

III.4. Comunicação e Fluxo de Dados

Para o controlo de qualquer processo é necessário conhecer a cada instante a variável de processo, no caso, a temperatura na amostra, e actuar sobre a variável manipulável, no caso, apenas a tensão no filamento, pois a corrente é constante para cada ensaio. Neste sentido, deve-se poder ler a cada instante a temperatura e a tensão no filamento, e poder enviar alteração à tensão a fim de se efectuar o aquecimento controlado.

Como havia possibilidade de ler o valor da corrente de emissão através da Fonte de Alta Tensão, esta também foi adicionado às variáveis de leitura.

Para a comunicação dos dados usou-se apenas a Fonte de Corrente que tem disponíveis duas portas D9, uma azul e outra preta, ambas com ligações internas entre si previamente feitas. Foram usadas algumas das ligações que estavam feitas e alterou-se outras:

- Os sinais para controlo da corrente e para leitura do termopar estavam ligados na porta de D9 preta e não foram alterados;
- Na porta de D9 azul foi ligado um cabo com ligação aos pinos do painel anterior da Fonte de Tensão para o seu controlo remoto.
- Internamente, já existiam várias ligações entre os pinos da porta D9 azul para a porta D9 preta, pelo que se usou essa correspondência.
- A porta de D9 preta tem assim ligado todos os controlos necessários para a comunicação com o computador – controlo das variáveis da Fonte de Alta Tensão e da Fonte de Corrente.

O fluxo de informação necessária para o programa computacional de aquecimento controlado é feito então através dum único cabo proveniente da Fonte de Corrente.

Para comunicar os dados ao programa para o aquecimento controlado usou-se a placa de aquisição de dados DT3000 da *Data Translation* (Apêndice III), já instalada no computador do Multitécnica

A comunicação dos dados à placa DT3000 é feita por intermédio de uma placa de terminais DT730, também descrita no Apêndice III. A placa de terminais DT730 está colocada numa unidade de interface e a comunicação com esta é feita através duma porta D15. Na Figura 13 apresenta-se o resumo das ligações elaboradas para o controlo dos dados.

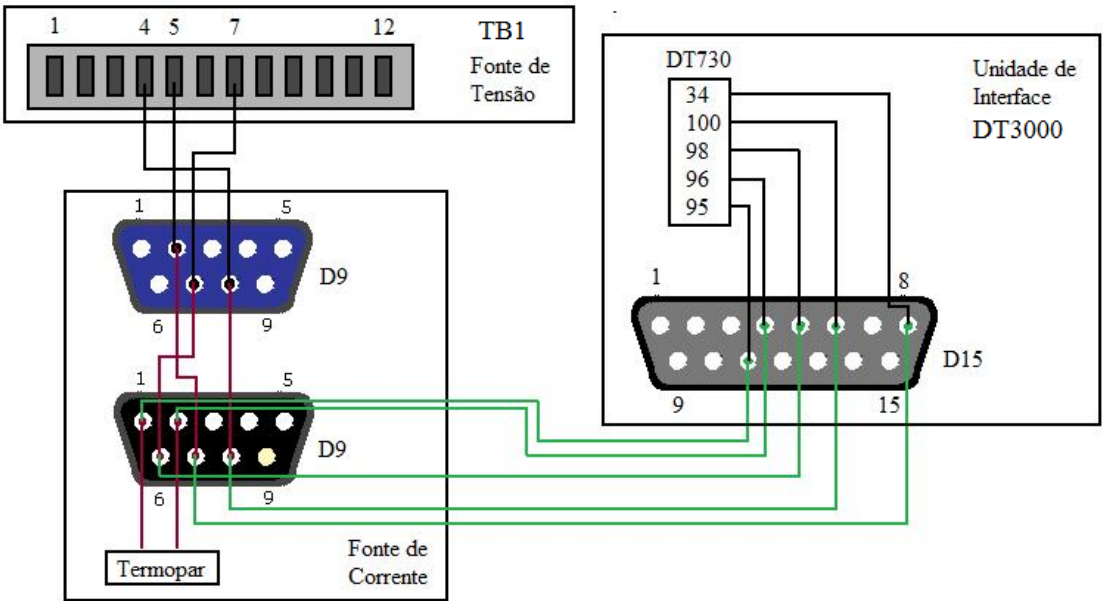


Figura 13 – Esquema de ligações para o controlo do aquecimento.

Na Tabela 2 apresenta-se o sumário das ligações feitas desde da acção pretendidas até à placa DT3000:

Tabela 2– Resumo das ligações para o controlo do aquecimento.

	Fonte de Tensão	Fonte de Corrente		Unidade de Interface		DT3000
	Painel Anterior	D9 Azul	D9 Preta	D15	DT730	
Ler Termopar	-	-	1	11	95	AIN02_L
	-	-	2	4	96	AIN02_H
Ler Corrente-Emissão	7	7	6	5	98	AIN01_H
Ler Tensão	4	8	8	6	100	AIN00_H
Enviar Tensão	5	2	7	8	34	DAC0_OUT

Com o Quadrupolo a comunicação já estava garantida por ligação USB directamente no computador.

A Figura 14 resume as duas configurações para as ligações feitas e o fluxo de informação durante a execução da técnica TPD, para a corrente no filamento fornecida pela Fonte de Corrente e pelo circuito de corrente independente.

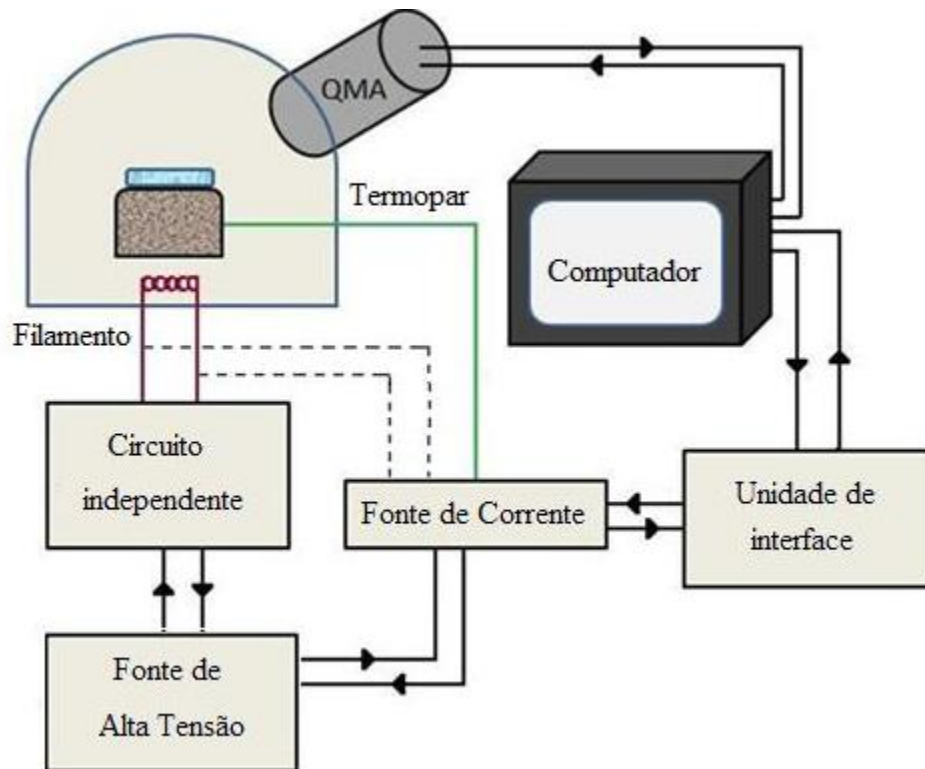


Figura 14 – Circuito final de ligações para corrente no filamento fornecida pelo circuito independente (linha contínua) e pela Fonte de Corrente (linha a tracejado)

IV. Implementação da Técnica TPD em LabView

IV.1. Controlador Proporcional-Integral-Derivativo (PID)

A fim de se executar experiências usando a técnica TPD recorreu-se à implementação de um controlador Proporcional-Integral-Derivativo (PID) para se construir um programa capaz de controlar a temperatura da amostra linearmente com o tempo, segundo a rampa introduzida pelo operador.

Um controlador Proporcional-Integral-Derivativo (PID) é um algoritmo de controlo amplamente utilizado em sistemas de controlo industrial.

A acção dum controlador PID baseia-se em tentar minimizar o valor da diferença entre a variável de processo medida e o setpoint desejado, ajustando as entradas de controlo do processo. A variável do processo é variável que se pretende controlar no sistema em causa, o setpoint é o valor que se pretende que a variável do processo atinja, o Erro é a diferença entre estes dois últimos valores, e variável manipulável é a variável sobre a qual o controlador actua para conseguir obter a resposta pretendida do sistema.

O algoritmo do controlador PID consiste na composição de 3 acções: a correcção proporcional ao erro, a correcção proporcional ao produto Erro x Tempo, e a correcção proporcional à taxa de variação do Erro, que correspondem à acção proporcional, integral e derivativa respectivamente [7].

- Correcção proporcional ao Erro: Correcção ao processo que deve crescer na proporção que cresce o erro entre o valor da variável do processo medida e o setpoint desejado.
- Correcção proporcional ao produto Erro x Tempo: Correcção ao processo para eliminar erros pequenos mas que se verificam ao longo tempo.
- Correcção proporcional à taxa de variação do Erro: Correcção ao processo para reduzir as oscilações das variações dos erros ao longo do tempo.

O algoritmo PID para um sistema contínuo é dado pela seguinte expressão:

$$u(t) = K_p e(t) + \frac{1}{K_I} \int_0^t e(\tau) d\tau + K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (7)$$

Em que $u(t)$ é o valor da variável manipulável, $e(t)$ é o Erro no instante t , e K_P , K_I e K_D são as constantes para o controlo proporcional, integral e derivativo, respectivamente.

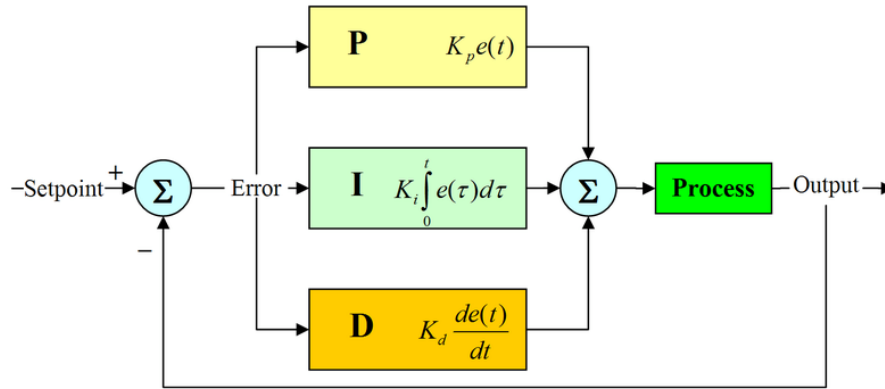


Figura 15 – esquema do controlo PID

Para um sistema discreto com τ como período tempo entre iterações, a equação (7) pode ser escrita:

$$u(n) = K_p e(n) + \frac{1}{K_I} \left[\int_0^{(n-1)\tau} e(t) dt + \tau e(n) \right] + \frac{K_D}{\tau} [e(n) - e(n-1)] \quad (8)$$

E o valor da variável manipulável para o instante anterior $u(n-1)$:

$$u(n-1) = K_p e(n-1) + \frac{1}{K_I} \left[\int_0^{(n-1)\tau} e(t) dt \right] + \frac{K_D}{\tau} [e(n-1) - e(n-2)] \quad (9)$$

Fazendo $u(n) - u(n-1)$ chega-se à expressão para o controlo PID na forma recursiva [2]:

$$u(n) = u(n-1) + [P + I + D]e(n) - [P + 2D]e(n-1) + De(n-2) \quad (10)$$

Em que $P=K_P$, $I=1/K_I$ e $D=K_D/\tau$.

A equação (10) foi a expressão usada para desenvolver o sistema de controlo da temperatura em LabView.

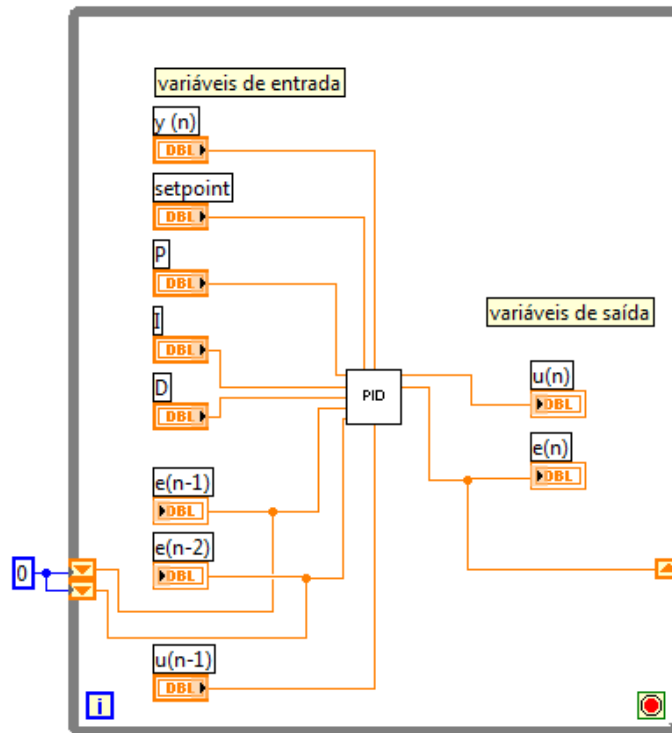


Figura 16 – Código em LabView do controlador PID desenvolvido

No subVI¹ “PID” desenvolvido (Figura 16) é aplicada a equação (10) às variáveis de entrada. $y(n)$ é o valor da variável do processo na iteração n , o *setpoint* é o valor que se pretende que $y(n)$ atinja nessa iteração, e $u(n)$ é o valor a variável manipulável a enviar ao sistema. Apresenta-se o subVI “PID” inserido num *While Loop* para evidenciar que para cada iteração seguinte o valor do $e(n-1)$ corresponde ao $e(n)$ da iteração anterior e o valor de $e(n-2)$ corresponde ao valor de $e(n-1)$ também da iteração anterior. No início do processo os erros $e(n-1)$ e $e(n-2)$ são inicializados com o valor 0.

IV.2. Comunicação com a Placa DT3000

Para construir o programa de controlo da temperatura na amostra através da variação apenas da tensão de aceleração é essencial poder controlar estas duas grandezas, temperatura e tensão. Sendo a temperatura a variável do processo, é obrigatório saber o seu valor a cada iteração do processo, e, sendo a tensão a variável manipulável é obrigatório conseguir manipular o seu valor. Portanto, em cada iteração

¹ VI (Virtual Instrument) que pode ser submetido noutros VIs, funcionando como sob rotina destes.

do processo, o programa tem de poder ler os valores da temperatura e da tensão e enviar o valor da tensão que pretende.

Para cada uma das acções “Ler Temperatura”, “Ler Tensão” e “Enviar Tensão” foram desenvolvidos subVIs de comunicação com a placa DT3000 independentes (Figura 17). Como já referido, foi adicionada também a acção “Ler Corrente-Emissão” aos dados para o programa do aquecimento controlado, e para esta também se desenvolveu um subVI.

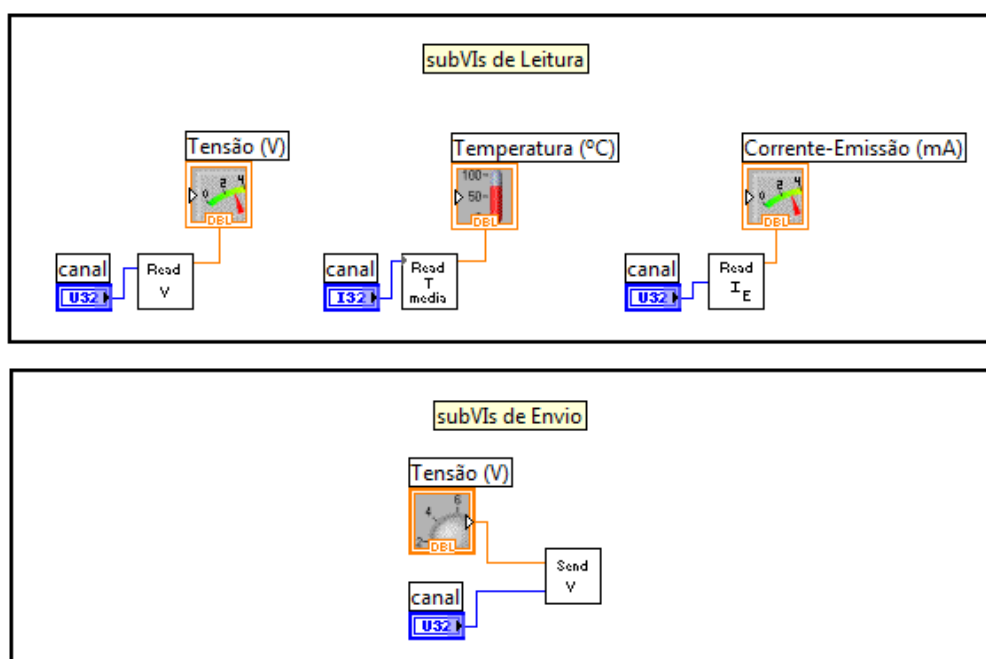


Figura 17 – subVIs desenvolvidos para a comunicação com a placa de aquisição de dados DT3000

Para qualquer um dos subVIs criados deve ter-se a indicação do canal da placa que se pretende que o subVI comunique. O número do canal é indicado no input *canal*.

A acção dos subVIs de leitura, quando solicitados num programa, é devolver ao programa nos outputs o valor lido na placa, para o canal indicado. Por sua vez, a acção do subVI de envio “*Send V*” é enviar o valor do input *Tensão (V)* para o canal indicado da placa. No caso do subVI “*Read T media*”, este lê 3 vezes de seguida o valor da temperatura dado pelo termopar, e devolve no output a média desses 3 valores.

Os terminais da placa DT3000 usados estão enunciados na Figura 14, assim como a sua correspondência com a acção pretendida. A correspondência entre os terminais da placa DT3000 com os canais dos subVIs é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Correspondência dos terminais da placa DT3000 com os canais para os subVIs

DT3000	AIN02_L	AIN02_H	AIN01_H	AIN00_H	DAC0_OUT
canal subVI	2		1	0	0

Como os terminais da placa DT3000 trabalham entre tensões de -10 a 10V, cada subVI criado converte o valor da variável que está a comunicar num valor entre estas tensões, e vice-versa. Este valor é convertido conforme os valores máximos e mínimos da grandeza em causa. No caso da leitura dos valores de temperatura assumiu-se que os valores mínimo e máximo são respectivamente -1000°C e 1000°C.

IV.3. Algoritmos Desenvolvidos para TPD

Para a implementação da técnica TPD o programa desenvolvido deve fazer o controlo do aquecimento da amostra segundo uma rampa (taxa de aquecimento) pretendida e ao mesmo tempo registar as massas desorvidas durante o processo de aquecimento.

IV.3.1. Primeiro Algoritmo para aquecimento controlado

A primeira abordagem para a construção do PID de controlo de temperatura foi considerar a temperatura como variável do processo $y(n)$ e a tensão como variável manipulável $u(n)$.

Ao operador é pedido o valor pretendido da rampa r , em °C/s. Por cada segundo de tempo quer-se que a amostra atinja uma determinada temperatura, seguindo a rampa r imposta. Esta temperatura, a que se chamou T_{ref} , é o setpoint para cada segundo de tempo (ciclo m), e é igual à temperatura do segundo de tempo anterior somada da rampa r .

$$T_{ref} = T_{setpoint}(m+1) = T(m) + r \quad (11)$$

Consequentemente, o algoritmo resulta em dois ciclos: o ciclo de correcção à temperatura através do PID - ciclo interno “n” - e o ciclo da alteração do setpoint a cada segundo de tempo que passa - ciclo externo “m” - (Figura 18).

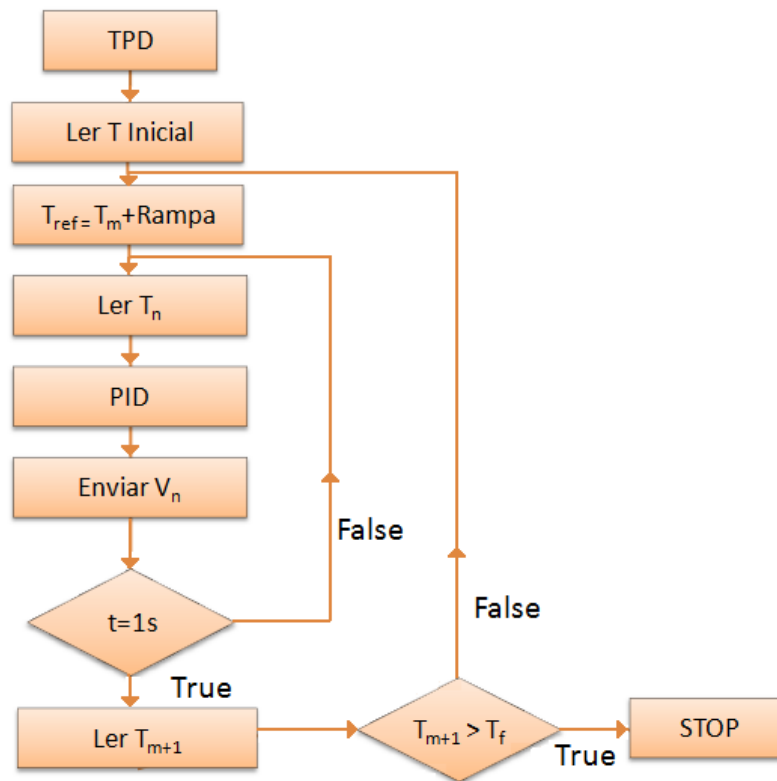


Figura 18 – Fluxograma do primeiro algoritmo desenvolvido para o aquecimento controlado

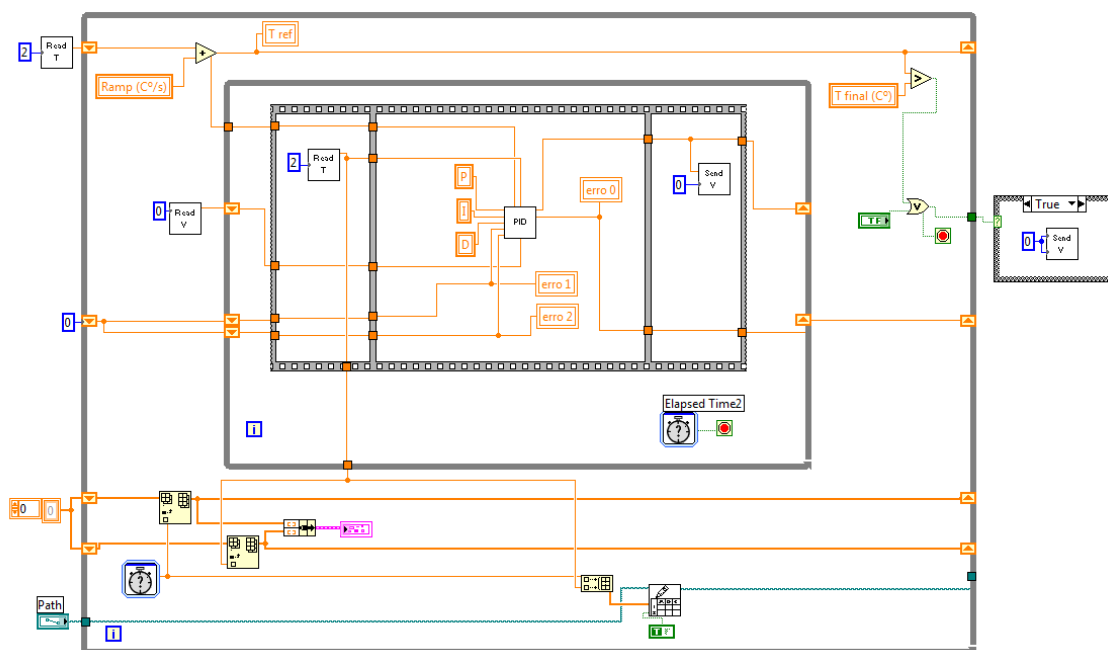


Figura 19 – Código em LabView do primeiro algoritmo desenvolvido para o aquecimento controlado

A cada iteração do ciclo interno “n”, o algoritmo verifica a que temperatura está a amostra e envia a correcção em tensão, dada pelo controlador PID, para se atingir a temperatura que se pretende, o setpoint dessa iteração. Este ciclo “n” tem o tempo limite de 1 segundo para atingir o setpoint para essa iteração. Ao fim de 1 segundo de tempo, o

setpoint é alterado para o seu valor seguinte, conforme a rampa r , e o ciclo interno “n” volta a correr de novo durante 1 segundo para o novo setpoint.

Realizaram-se vários ensaios com o programa da Figura 19 e obtiveram-se algumas rampas de aquecimento próximas das pretendidas. O operador pode escolher o valor da rampa de aquecimento que pretende, assim como os valores de P, I e D para o controlador. Para estes ensaios a corrente no filamento foi imposta manualmente ainda pela Fonte de Corrente (Figura 14), sendo sempre muito instável durante os processos de aquecimento.

Apresentam-se alguns dos resultados obtidos mais próximos para as rampas r pretendidas (Figura 20), assim como os parâmetros impostos ao sistema para cada ensaio (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros dos ensaios realizados com o primeiro programa desenvolvido para o aquecimento controlado

Ensaio	Rampa (°C/s)	P	I	D	I_{fil} (A)
1	0,5	5	2	0,125	3,6
2	2	2	2	0,125	3,6
3	4	2	2	0,125	3,6

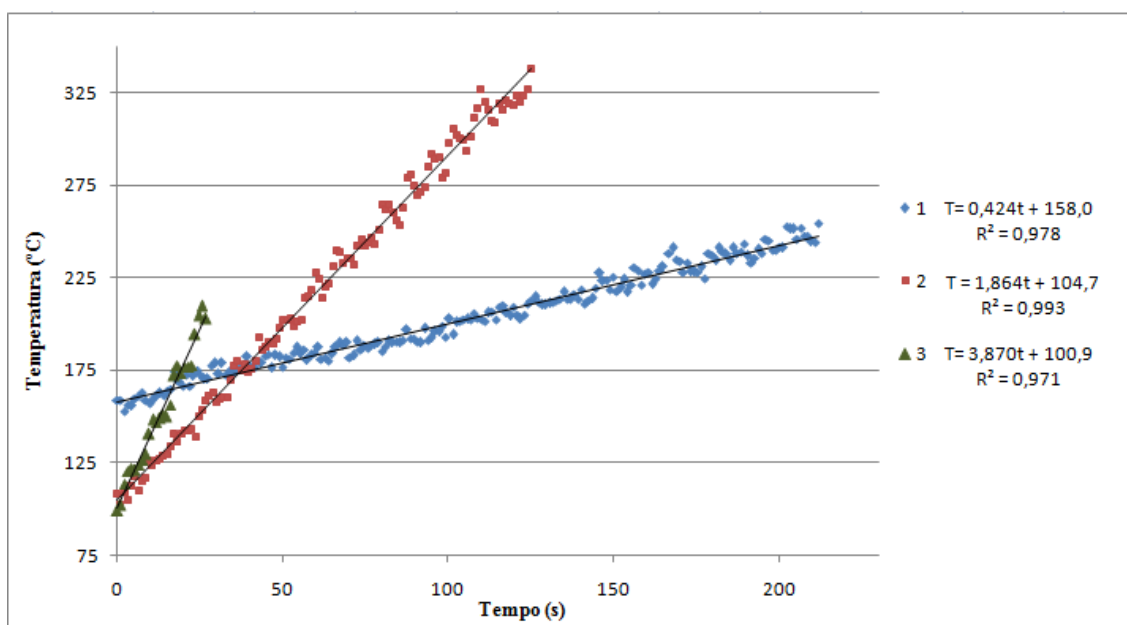


Figura 20 – Gráfico dos resultados dos ensaios realizados para o primeiro programa desenvolvido para o aquecimento controlado

No entanto, com este algoritmo os valores de tensão oscilavam muito entre os extremos mínimo e máximo durante cada ciclo interno “n”, e isso reflectia-se na resposta oscilatória da temperatura em função do tempo. Neste sentido, tentou-se desenvolver um novo algoritmo para o programa do aquecimento controlado.

IV.3.2. Segundo Algoritmo para aquecimento controlado

Nesta nova abordagem pretendia-se que o controlador PID actuasse sobre um ciclo de aquecimento já imposto, e não sobre a temperatura, como no programa anterior. Mas para isso é necessário que o programa tenha então um ciclo de aquecimento externo, para assim poder actuar sobre a rampa de temperatura/tempo desse aquecimento.

O novo algoritmo resulta então novamente em dois ciclos: um ciclo interno “n” de correcção à rampa de temperatura/tempo a cada instante, através do PID; e um ciclo externo “m” que força o aquecimento segundo um padrão de “m” em “m” iterações (Figura 21).

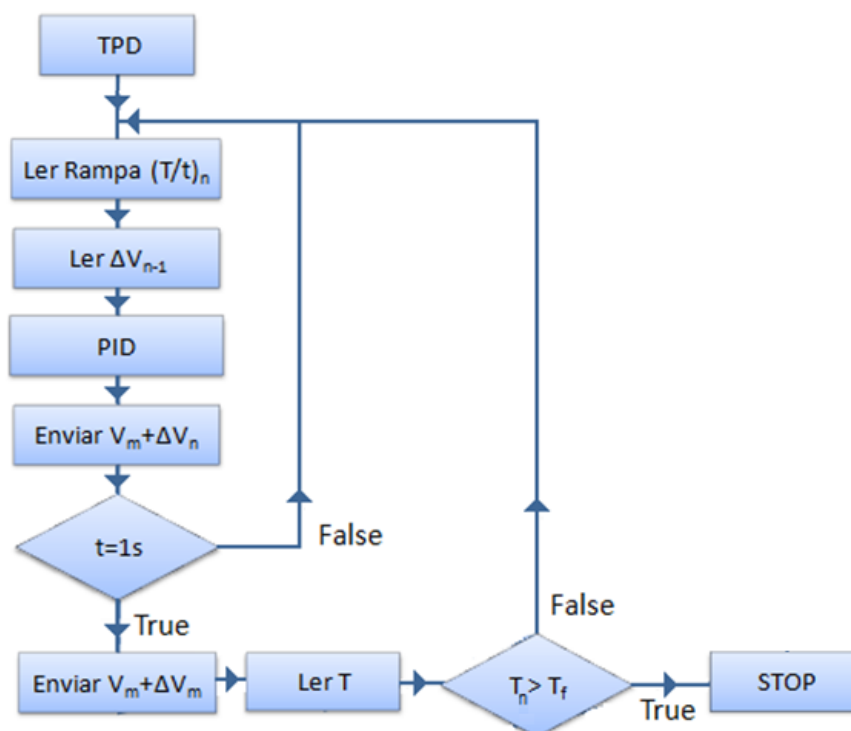


Figura 21 – Fluxograma do segundo algoritmo desenvolvido para o aquecimento controlado

No ciclo de aquecimento “forçado” é enviada uma taxa de tensão/tempo constante, e no ciclo interno o PID actua para corrigir a rampa temperatura/tempo instantânea, para

a rampa r pretendida. Assim a variável do processo $y(n)$ passa a ser a rampa de temperatura/tempo no instante da iteração, a variável manipulável $u(n)$ será uma correcção à taxa tensão/tempo imposta, e o setpoint será rampa r pretendida que, consequentemente, será constante para todos os ciclos.

O ciclo de aquecimento “forçado” deve ser o mais próximo possível do aquecimento segundo a rampa r pretendida temperatura/tempo. Assim, com este algoritmo, antes de iniciar as experiências com aquecimento controlado é necessário testar as rampas de tensão/tempo que mais se adequam à rampa r pretendida.

Neste segundo programa desenvolvido (Figura 22) assume-se que a tensão inicial é sempre 0V.

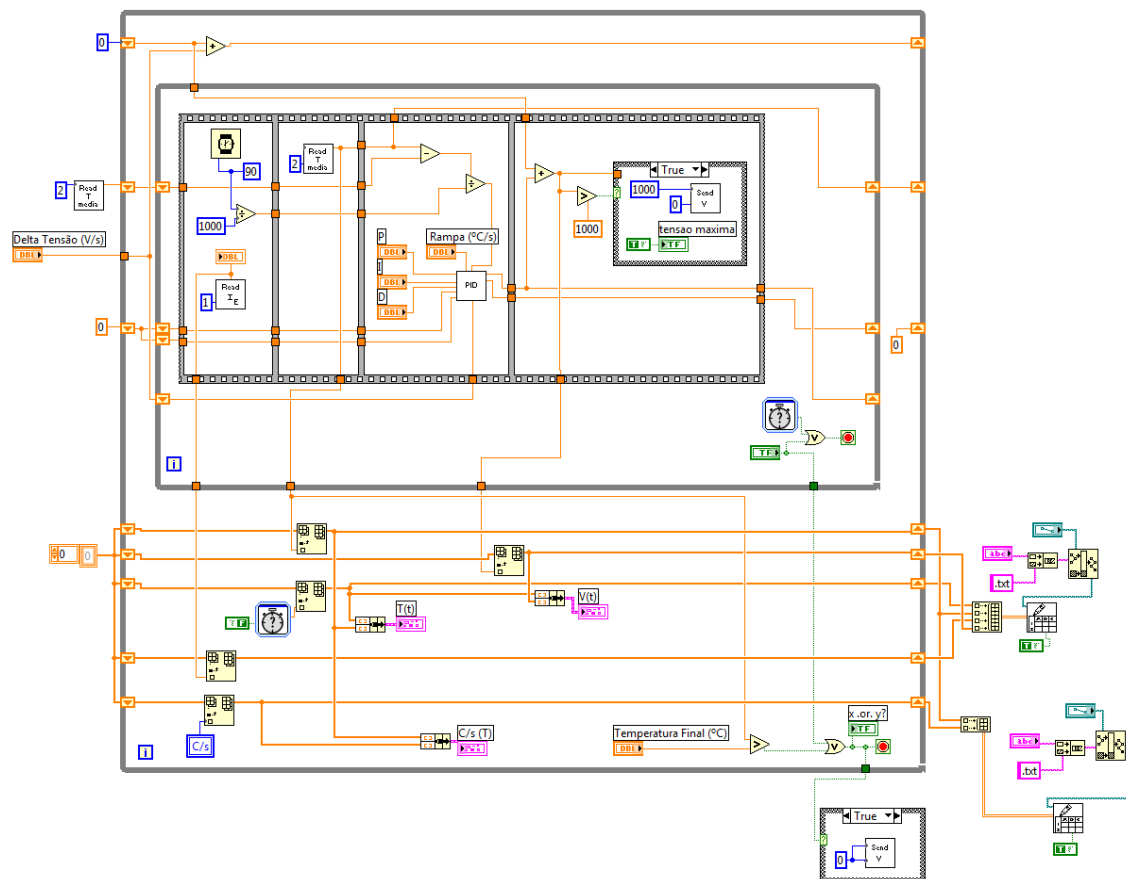


Figura 22 – Código em LabView do segundo algoritmo desenvolvido para o aquecimento controlado

A fim de verificar a competência do novo programa quanto ao aquecimento controlado realizaram-se novamente alguns ensaios. O operador pode agora escolher, para além dos valores de P, I e D e da rampa de aquecimento r que pretende, o valor da taxa de tensão/tempo que acha mais apropriada para o aquecimento pretendido.

Tabela 5 – Parâmetros dos ensaios realizados com o segundo programa desenvolvido para o aquecimento controlado

Ensaio	Rampa (°C/s)	Taxa Tensão (V/s)	P	I	D	I _{fil} (A)
1	2	7	0,2	0,2	0,025	3,64
2	3	10	0,2	0,2	0,025	3,64

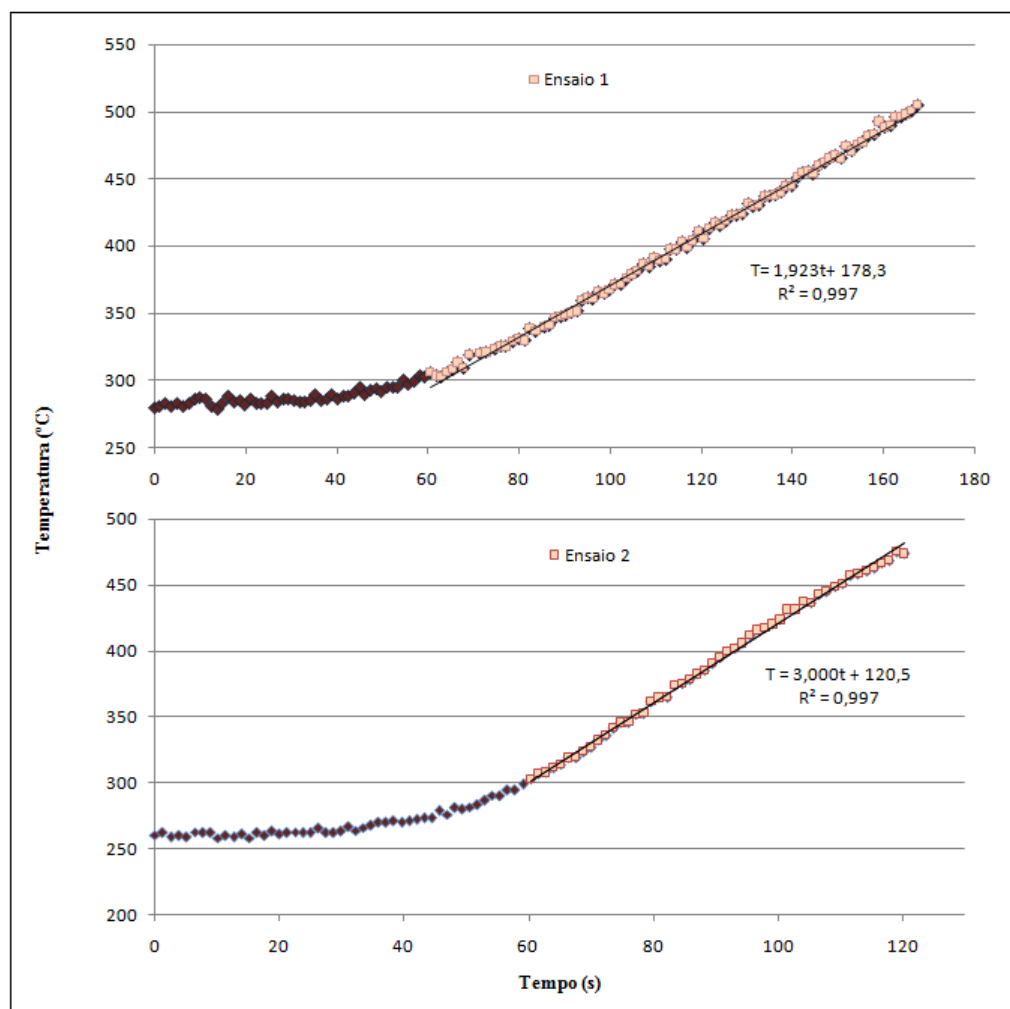


Figura 23 – Gráfico dos resultados dos ensaios realizados com o segundo programa desenvolvido para o aquecimento controlado

Na Figura 23 apresentam-se dois dos resultados mais relevantes dos ensaios feitos com este programa, onde os valores da taxa tensão/tempo usados foram os que previamente se mostraram mais adequados, assim como os parâmetros PID (Tabela 5). Para os ensaios apresentados já se utilizou a corrente no filamento foi fornecida pelo circuito independente (Figura 8).

Conclui-se que a resposta do sistema na zona linear do aquecimento foi muito menos oscilatória para este algoritmo do que para o anterior. Assim, o segundo algoritmo desenvolvido para o aquecimento controlado foi o utilizado no programa final da técnica TPD.

IV.3.3. Algoritmo para espectrometria das massas desorvidas

Ao mesmo tempo que é feito o aquecimento controlado deve ser possível verificar para que temperatura se obteve a dessorção das partículas na amostra, ou seja para que temperatura foi maior a contagem das moléculas de água.

O Quadrupolo tem a opção *MID*², que serve seguir uma ou várias massas no tempo, e foi a opção usada para fazer os ensaios da TPD. Foi feita então a comunicação com o QMA em LabView para aquisição da intensidade da massa desorvida em função do tempo assim como em função da temperatura, enquanto é feita a dessorção térmica na amostra.

O controlo das várias opções do Quadrupolo é feito manualmente pela selecção das *soft-keys* dos menus apresentados no ecrã. Para o controlo remoto é necessário enviar um comando com o nome da *soft-key* que se pretende seleccionar.

A comunicação com o Quadrupolo assenta então resumidamente no recurso ao subVI “*HAL comand send*” que comunica ao Quadrupolo um comando, accionando-o, e recebe uma resposta conforme esse comando. O subVI “*HAL comand send*” já existia no computador Multitécnica mas teve que ser aperfeiçoado para poder ser usado no programa desenvolvido para a TPD.

Com o Quadrupolo já em modo *MID*, é enviado o comando “START”, e a *soft-key* *START* é accionada. O Quadrupolo inicia a aquisição envia como resposta ao comando os valores da intensidade da massa desorvida que está a adquirir. O programa vai recebendo e registando os valores das intensidades da massa desorvida até que seja accionado o *Stop* do *while loop*. Quando o *while loop* pára, é enviado o comando “STOP” para parar também a aquisição no Quadrupolo (Figura 24).

Para a aquisição da intensidade da massa desorvida em função da temperatura é feito um cruzamento dos dados obtidos pelo programa de comunicação com Quadrupolo (Figura 24) com a temperatura dada pelo programa para o aquecimento controlado (Figura 22).

² MID – Multiple Ion Determination

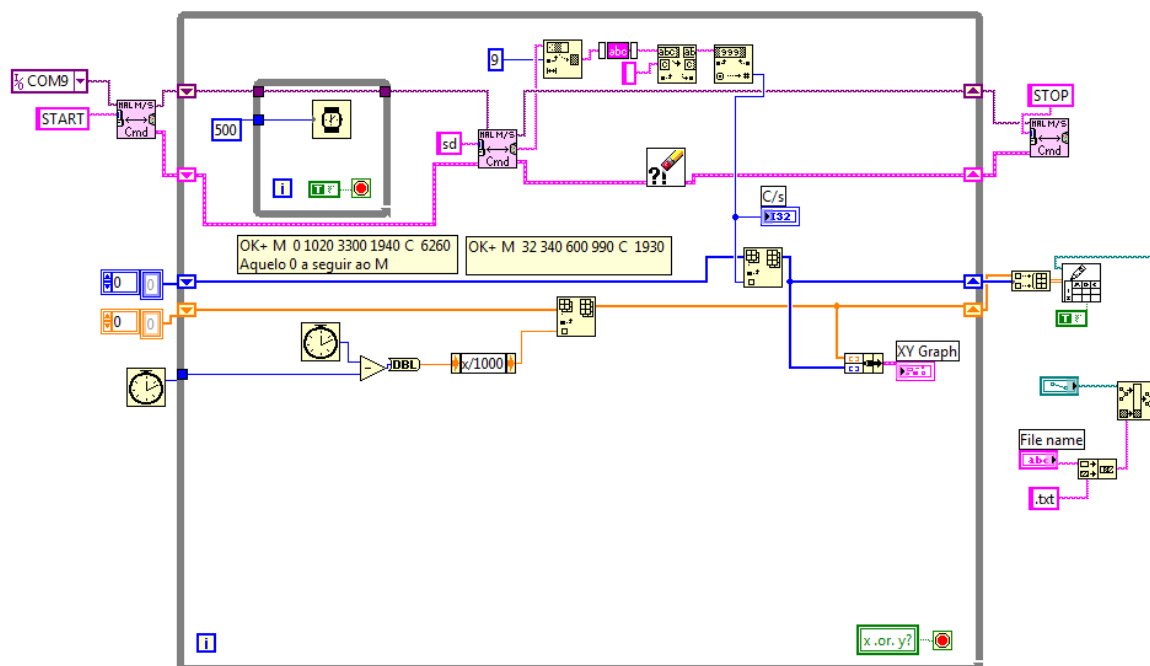


Figura 24 – Código em LabView desenvolvido para comunicação com QMA na opção MID

IV.4. Máquina de Estados

O programa final para se executar experiências usando a técnica TPD foi construído de modo a que o operador pudesse comandar várias partes importantes do sistema de aquecimento e do Quadrupolo, e registar vários tipos de resultados úteis para cada ensaio.

Para além da zona de testes da TPD, onde se recorre ao aquecimento controlado da amostra e à aquisição tipo *MID* das massas desorvidas, é útil ter outras zonas onde é feito por exemplo:

- O registo da evolução da temperatura da amostra devido apenas à radiação do filamento quando é sujeito a uma corrente;
- O controlo manual da tensão e a leitura da temperatura para quando se pretende fazer o *Annealing* da amostra;
- A Análise do Gás Residual (Residual Gas Analyser - RGA) na câmara antes e após a dessorção térmica na amostra;

- O estudo prévio da evolução da temperatura quando se aplica uma taxa de tensão/tempo constante de modo a verificar que a melhor se adapta à rampa r pretendida (importante para o algoritmo do aquecimento controlado).

Assim, recorreu-se à implementação em Labview de uma Máquina de Estados, onde cada estado contém uma zona de aquisição e/ou de controlo úteis para todo o processo envolvente nas experiências da TPD (Figura 25).

A máquina de estados elaborada consiste numa *Event Structure* que associa a cada evento um caso num *Case Structure*.

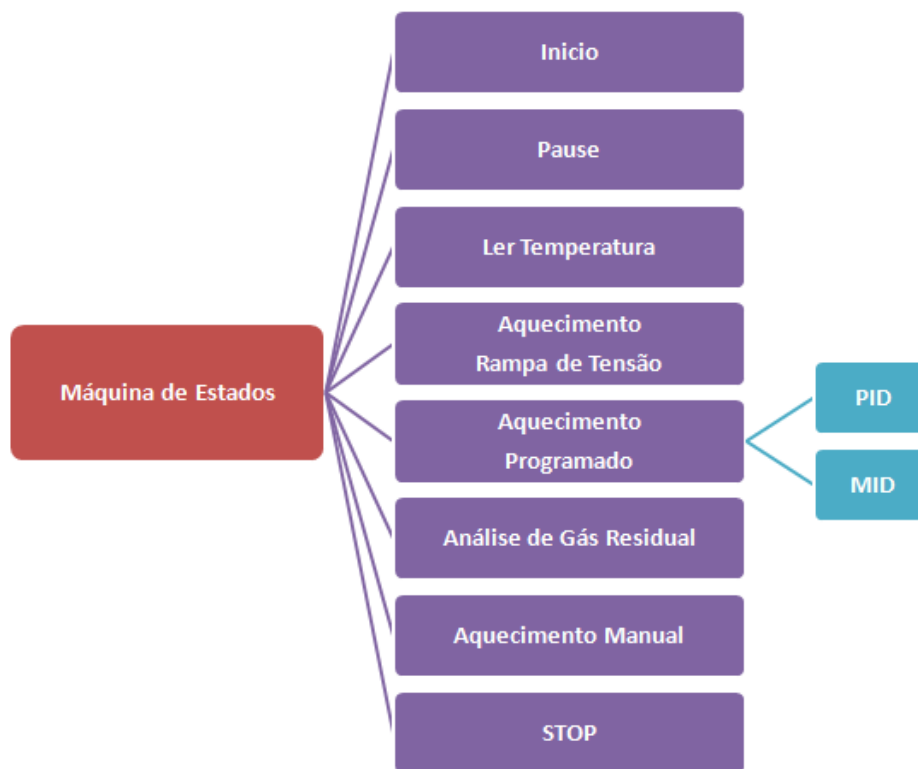


Figura 25 – Diagrama da máquina de estados desenvolvida em LabView para o programa TPD

A máquina de estados desenvolvida só pode estar em um único estado de cada vez, por isso os estados foram projectados para poder funcionar independentemente.

Os estados *Início*, *Pause* e *STOP* são estados internos da Máquina de Estados, e os restantes estados correspondem aos separadores do Painel Frontal do programa final, excepto o estado *Aquecimento Programado*, que corresponde a dois separadores distintos:

- **Início:** é o estado para qual o programa avança quando ligado pela primeira vez, e onde é possível definir as condições iniciais do sistema;
- **STOP:** é o estado para o qual o programa avança quando o operador carrega no **STOP** principal, desligando assim todo o programa;
- **Pause:** é o estado para o qual o programa avança depois de terminar qualquer um dos outros estados, excepto o estado **STOP**. Funciona como um estado de “descanso”, onde o programa pode ficar enquanto nenhum dos estados está a correr;
- **Ler Temperatura:** corresponde ao separador *Read Temperature* e é o estado onde é possível visualizar a evolução da temperatura da amostra em função do tempo, assim como registar esses valores;
- **Aquecimento Rampa de Tensão:** corresponde ao separador *Voltage Ramp* e é o estado onde é possível escolher uma taxa de tensão/tempo em V/s para impor ao filamento e visualizar e registar a evolução da temperatura da amostra em função do tempo;
- **Aquecimento Programado:** corresponde aos separadores *TPD* e *QMA – MID* e é o estado onde é possível fazer os ensaios para a dessorção térmica programada usando o controlador PID. No separador *TPD* é apresentada evolução da temperatura e da tensão em função do tempo, a corrente de emissão e a intensidade da massa desorvida em função da temperatura. No separador *QMA – MID* é apresentada intensidade da massa desorvida em função do tempo, durante o processo de aquecimento controlado. Todos os resultados apresentados neste estado ficam também registados;
- **Análise Gás Residual:** corresponde ao separador *QMA - RGA* e é o estado onde é possível fazer a comunicação com o Quadrupolo para se obter a análise e o registo do gás residual na câmara numa gama de massas escolhida;
- **Aquecimento Manual:** corresponde ao separador *Manual Control* e é o estado onde é possível controlar a tensão no filamento manualmente e verificar o valor da temperatura e da corrente de emissão em função deste.

A título de exemplo é apresentado na Figura 26 o separador *TPD* do Painel Frontal em funcionamento. Quando é accionado o aquecimento controlado neste separador, o

separador *QMA-MID*, onde se visualiza a aquisição das massas desorvidas em função do tempo, também entra em funcionamento.

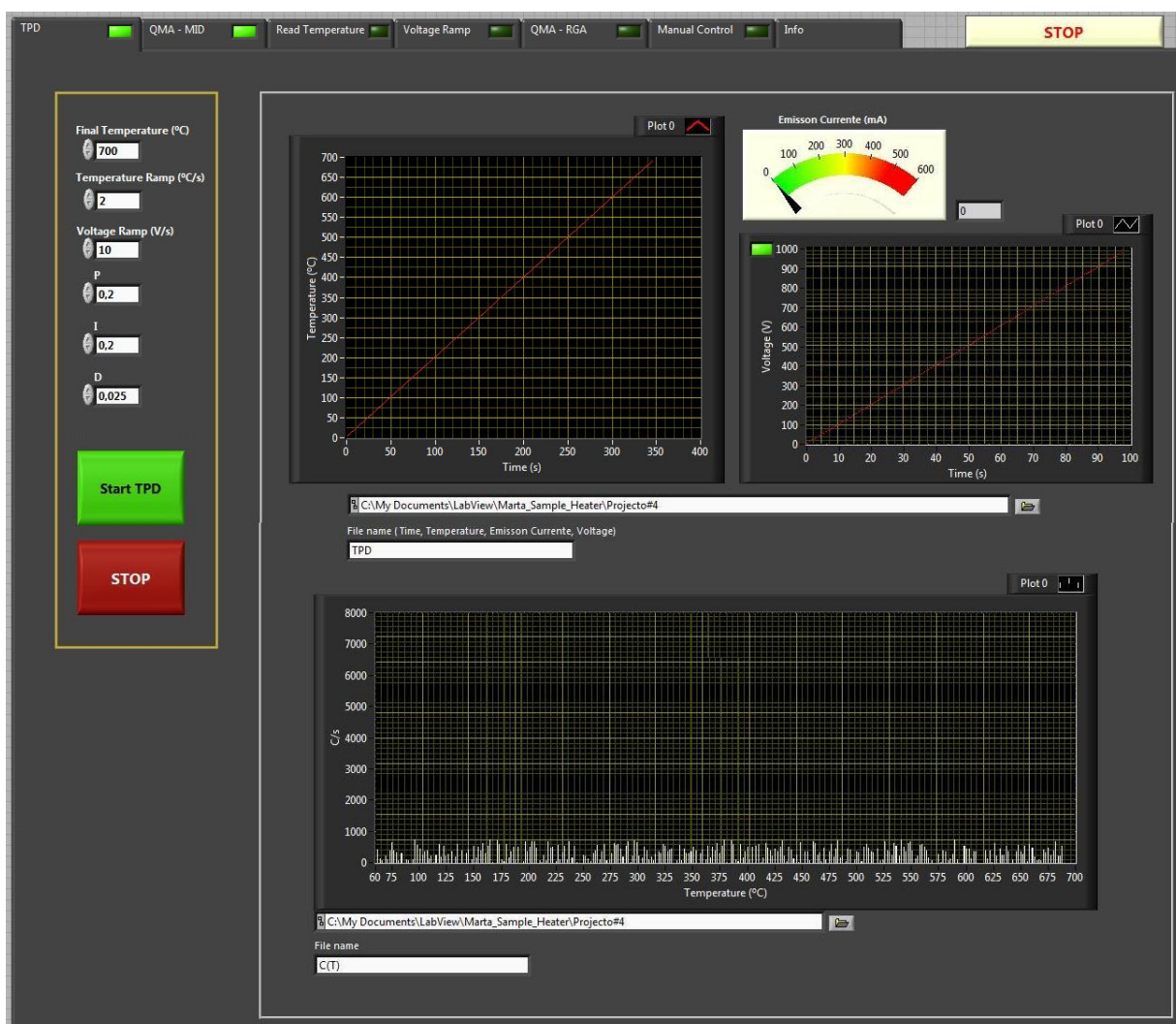


Figura 26 – Painel Frontal “TPD”

Cada separador tem um LED que fica aceso apenas quando as funções associadas a esse separador estão em funcionamento. No Anexo III encontram-se os restantes separadores do Painel Frontal assim como o código em LabView (Diagrama de Blocos).

V. Ensaaios de TPD de H₂O numa amostra de TiO₂(110)

Neste capítulo descreve-se a preparação e caracterização da amostra, e apresenta-se os resultados dos diversos ensaios de TPD bem como a sua análise e discussão.

V.1. Preparação e Caracterização da amostra de TiO₂(110)

V.1.1. Limpeza e Reconstrução da Superfície

O processo de limpeza e reconstrução da superfície da amostra de TiO₂ consiste em ciclos de bombardeamento (*Sputtering*) com Árgon e *Annealing* a aproximadamente 500 °C.

O *Sputtering* é uma técnica de “limpeza” de superfícies sólidas que consiste no bombardeamento de partículas de alta energia num alvo sólido resultando na ejeção de partículas deste. Tipicamente, é usado Árgon para o feixe de partículas bombardeadas, porque é um gás inerte (regra geral pretende-se que este não reaja com o alvo), baixo custo e não tóxico.

A amostra de TiO₂ foi bombardeada com iões de Árgon de energia $E=3\text{keV}$, durante 25 ciclos, numa área de 100 por 100 pontos por ciclo, durante 2ms por ponto.

No caso do TiO₂ o *Annealing* na amostra foi feito para uma temperatura em torno dos 500 °C durante 10 minutos. Pretendeu-se assim reconstruir a superfície da amostra de TiO₂ para a estrutura (110).

V.1.2. Caracterização por XPS

Uma das técnicas que o Multitécnica tem disponíveis para análise de amostras é o X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Usou-se este método para verificar o estado de pureza da amostra após os ciclos de tratamento *Sputtering* e *Annealing*. Os resultados do XPS encontram-se no Anexo IV. Analisando e comparando os resultados [8] concluiu-se que a amostra estava limpa de contaminantes e com a estrutura (110) pretendida.

V.1.3. Arrefecimento com Azoto líquido

Os primeiros ensaios de TPD de água na amostra de TiO_2 (110) foram realizados mantendo a amostra à temperatura ambiente enquanto se adsorvia água na superfície. Pretendia-se desta forma tentar obter um dos picos de dessorção resultante da dissociação da água. Porém, o efeito de aquecimento por radiação devido à corrente no filamento inviabilizou esta possibilidade, tendo de se proceder à adsorção da água mantendo a amostra arrefecida com azoto líquido ($T \approx -196^\circ\text{C}$), e aquecendo a superfície a partir dessa temperatura mais baixa.

O arrefecimento foi feito introduzindo Azoto líquido no tubo criogénico do porta-amostras e, após a temperatura da amostra estabilizar no seu valor mínimo, aos 1170s foi ligada a corrente no filamento para 3,6 A, tendo sido registada a seguinte evolução da temperatura em função do tempo (Figura 27):

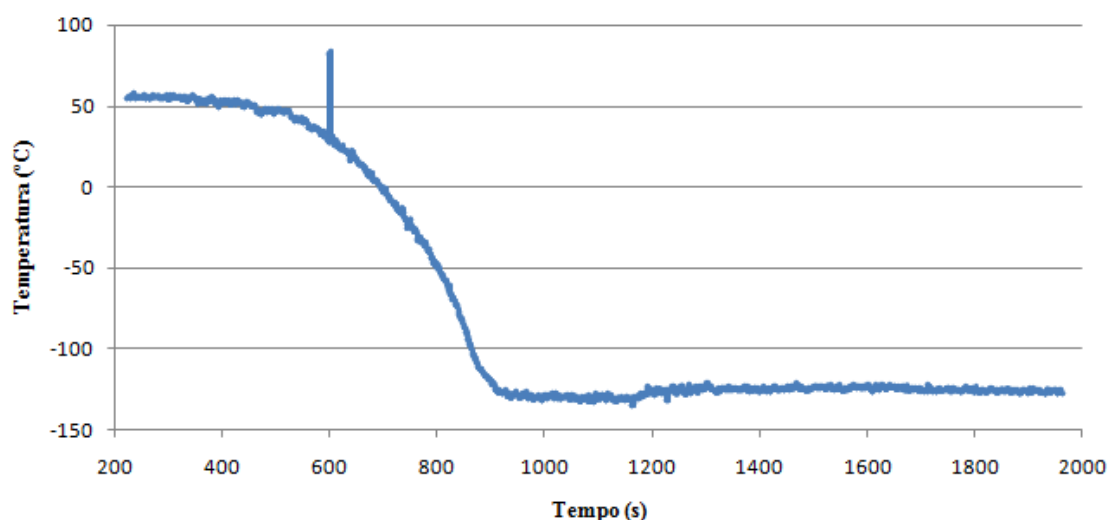


Figura 27 – Gráfico da evolução da temperatura em função do tempo para o arrefecimento da amostra com Azoto líquido.

Com o filamento de aquecimento desligado a amostra estabilizou a uma temperatura mínima medida de -130°C . A temperatura mínima atingida depois de se ligar a corrente no filamento foi em torno de -125°C . A diferença de temperatura deve-se ao aquecimento por efeito de radiação pelo filamento aquecido.

Durante o processo de arrefecimento observa-se, a 600 s, uma variação repentina da temperatura medida. Ou seja, um pico de temperatura fora da tendência seguida para a curva de arrefecimento. Noutras ocasiões de teste, durante aquecimentos da amostra, já

tinham sido observados oscilações desta natureza. Nesta altura foram realizadas medidas de temperatura por dois métodos independentes: pelo programa desenvolvido e através do circuito inerente e usando a unidade de leitura Eurotherm. Não se conseguiu encontrar uma correspondência entre os valores lidos pelos dois métodos.

V.1.4. Adsorção de H₂O

A deposição de H₂O na amostra de TiO₂ é feita por intermédio dum sistema de introdução na câmara principal do aparelho Multitécnica, onde está o porta-amostras, e mantendo a amostra arrefecida com azoto líquido. Esta deposição é feita durante um tempo conhecido e a uma pressão e temperatura conhecidas de forma a saber a espessura de H₂O adsorvida na amostra.

V.2. Resultados dos Ensaios de TPD de H₂O na amostra de TiO₂(110)

Embora tenham sido feitos vários ensaios de TPD de H₂O na amostra de TiO₂, apenas se apresentam os resultados para os quais se conseguiu detectar através do Quadrupolo picos de dessorção da água. Para cada ensaio TPD foram registados os gráficos temperatura em função do tempo, sinal do quadrupolo em função do tempo que é convertido para sinal do quadrupolo em função da temperatura.

V.2.1. Resultados do 1º Ensaio de TPD

A deposição da água para o 1º ensaio de TPD seguiu as seguintes condições:

Tabela 6 – Condições da deposição de H₂O para o 1º ensaio de TPD

Pressão (mbar)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1,7 x 10 ⁻⁸ e 2,1 x 10 ⁻⁸	20	-177 (Eurotherm)

Ao longo dos 20 minutos de deposição observou-se a evolução do gás residual na câmara através de 16 registos de RGA. Os valores usados para os parâmetros do QMA

durante os registos para RGA em todos os ensaios de TPD estão apresentados no Anexo V.

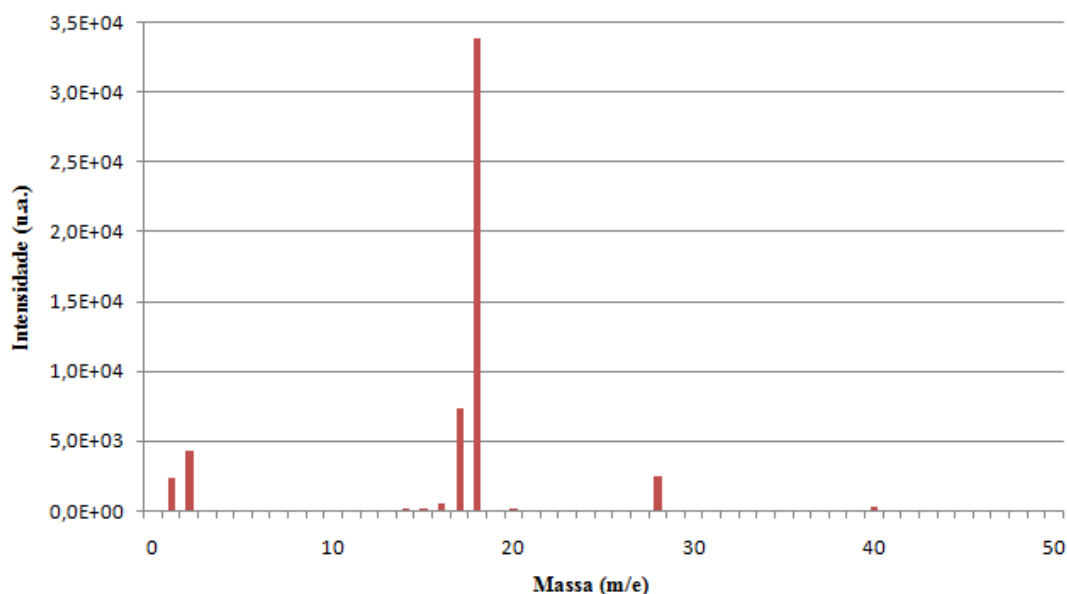


Figura 28 – Gráfico dum RGA registado ao longo dos 20 minutos de deposição de água, para o 1º ensaio

Para cada registo, o pico contagens que se destaca é para a massa 18, que corresponde à massa da água. Após a deposição do filme de água na amostra, foi iniciado o 1º ensaio para a Dessorção Térmica Programada com os parâmetros de PID, rampa de aquecimento, corrente no filamento e taxa tensão/tempo apresentados na Tabela 7. Os valores usados para os parâmetros do QMA na opção *MID* durante os registos para a TPD em todos os ensaios estão apresentados no Anexo V.

Tabela 7 – parâmetros da TPD para 1º ensaio

Rampa (°C/s)	Taxa Tensão (V/s)	P	I	D	I fil. (A)	Pressão Inicial (mbar)
2	5	0,2	0,2	0,025	3,64	2,1*10-8

A temperatura em função do tempo, intensidade de massas 18 em função do tempo, e intensidade de massas 18 em função da temperatura encontram-se representados nas figuras seguintes.

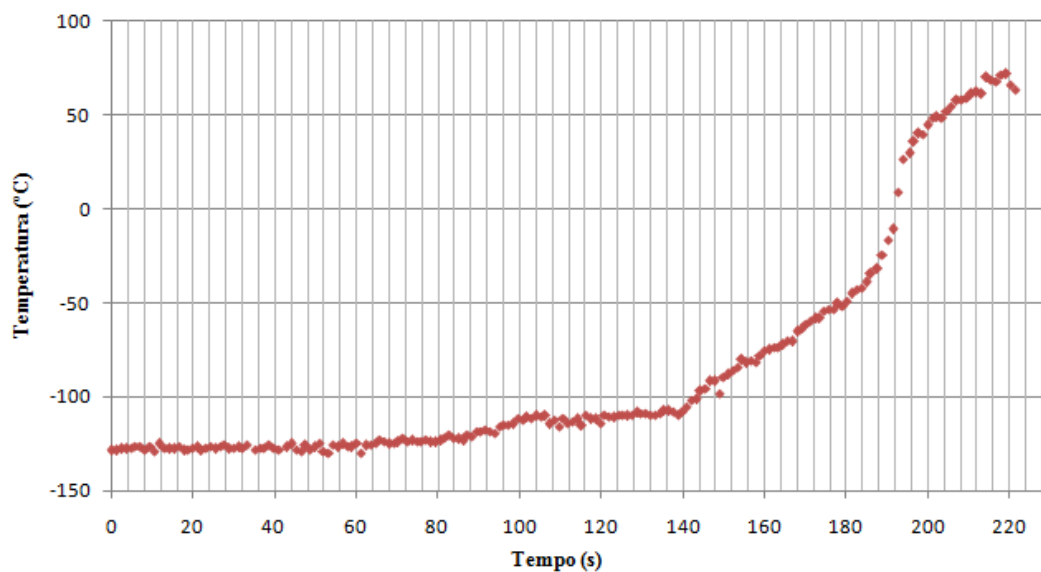


Figura 29 – Gráfico da evolução da temperatura em função do tempo, para o 1º ensaio

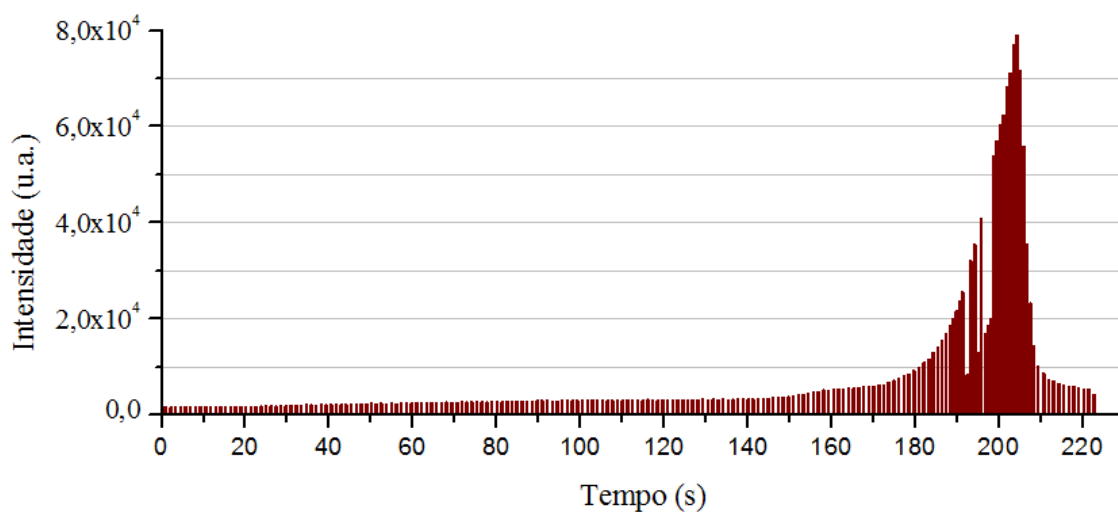


Figura 30 – Gráfico da intensidade da massa 18 em função do tempo, para o 1º ensaio

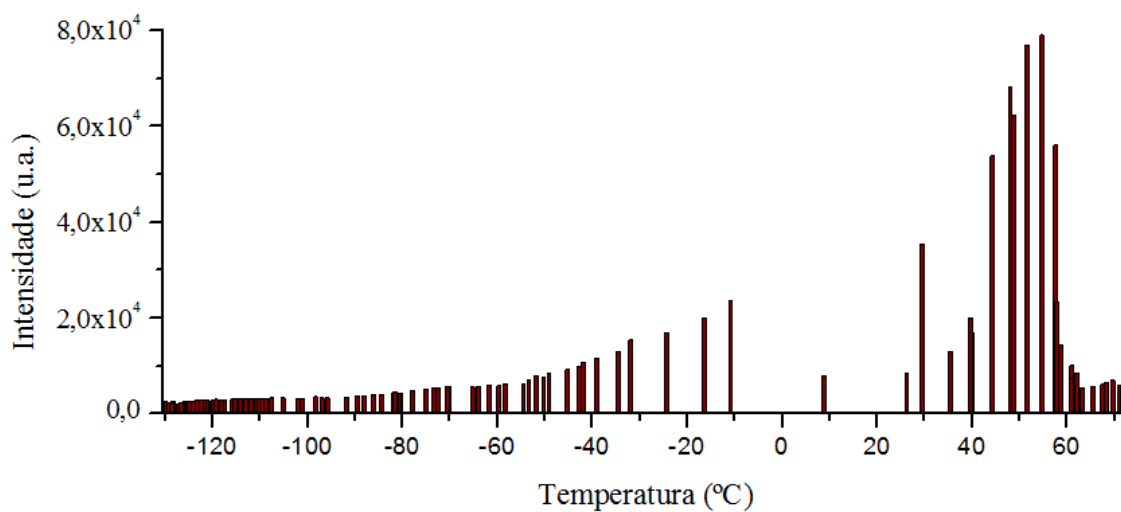


Figura 31 – Gráfico da intensidade da massa 18 em função da temperatura, para o 1º ensaio

Verifica-se pelo gráfico da Figura 29 que o aquecimento da amostra não seguiu a rampa imposta e pretendida de 2 °C/s. Ou seja, o sistema não respondeu correctamente ao programa de aquecimento controlado aplicado. Julga-se que o controlador PID não conseguiu actuar correctamente sobre o aquecimento da amostra uma vez que há a suspeita que os valores lidos do termopar não traduziram os valores reais da evolução da temperatura na amostra, sendo o aquecimento apenas guiado pela taxa imposta de tensão/tempo.

No entanto, observa-se (Figura 30) um aumento significativo das contagens da massa 18 a partir dos 180 s até aos 210s, concluindo-se que para este intervalo de 30s foi feita a desorção da água da superfície da amostra de TiO₂. Também importante é a observação da obtenção de um pico de desorção. Ou seja, apesar de a temperatura continuar a aumentar a intensidade do sinal no quadrupolo diminui.

O pico de desorção (Figura 31) da massa 18, com intensidade cerca de 8×10^4 , é registado para o intervalo de temperaturas dos -20 °C até aos 60 °C, com o pico a 50°C. No entanto, é preciso cautela na conclusão sobre os valores da temperatura. Para além de já se ter detectado várias vezes o mau contacto do termopar com a amostra, suspeita-se que a tradução dos valores negativos de temperatura dados pelo AD595 não está a funcionar correctamente.

V.2.2. Resultados do 2º Ensaio de TPD

Fez-se um novo ensaio de desorção térmica programada, mas desta vez com alteração do valor corrente no filamento para um valor superior, no intuito, de ao longo do tempo, encontrar-se mais cedo o pico de desorção da água. Uma vez que o aquecimento está a ser guiado apenas pela taxa constante de tensão/tempo imposta, um aumento do valor da corrente no filamento reflecte-se num aumento da potência de aquecimento ao longo do tempo e, consequentemente, o pico de desorção da água irá aparecer mais cedo e com menos duração no gráfico da intensidade de massa em função do tempo. A deposição da água para o 2º ensaio da TPD seguiu as seguintes condições:

Tabela 8 - Condições da deposição de H₂O para o 2º ensaio de TPD

Pressão (mbar)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
2×10^{-8}	10	-127 (AD595)

Novamente, durante o período de deposição da água, foi observada a evolução do gás residual na câmara.

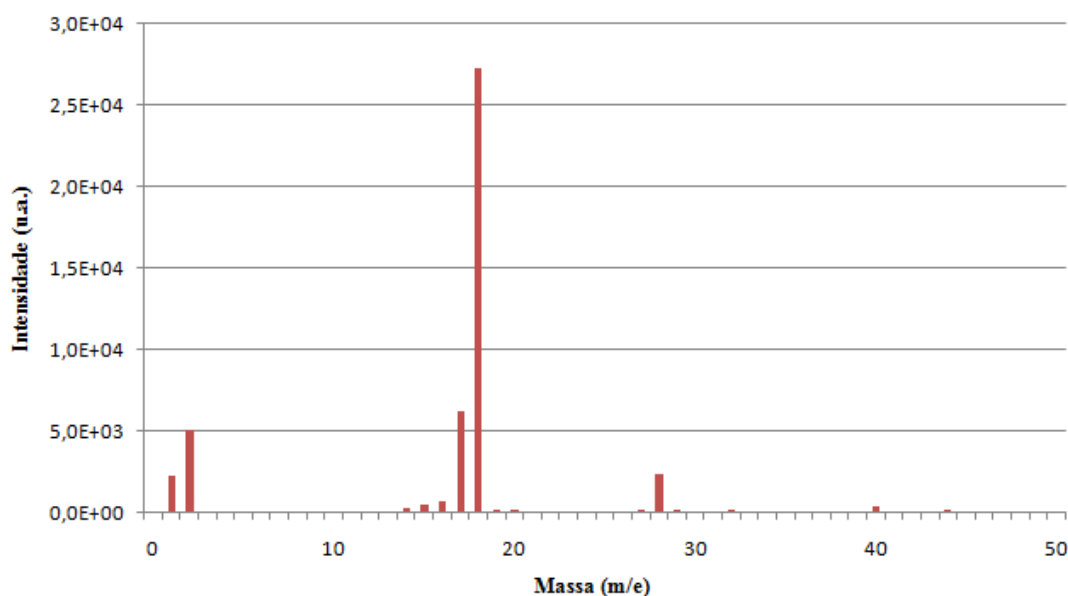


Figura 32 - Gráfico dum RGA registado ao longo dos 10 minutos de deposição de água, para o 2º ensaio

Iniciou-se o 2º ensaio de TPD segundo os parâmetros apresentados na Tabela 9 e apresentam-se novamente os 3 gráficos registados.

Tabela 9 – Parâmetros da TPD para o 2º ensaio

Rampa (°C/s)	Taxa Tensão (V/s)	P	I	D	I fil. (A)	Pressão Inicial (mbar)
2	5	0,2	0,2	0,025	4	10^{-9}

No gráfico da Figura 34 observa-se o aumento de intensidade de massa 18 a partir dos 130s ate aos 150s, concluindo-se que a dessorção da água foi feita neste intervalo de tempo. Como era esperado para este 2º ensaio, o pico de dessorção da água aparece mais cedo no gráfico da intensidade de massa 18 em função do tempo e com duração menor em relação ao 1º ensaio.

A intensidade máxima para a contagem de massa 18 é de aproximadamente 4×10^4 , metade do valor registado no 1º ensaio, pois também fez a adsorção da água durante metade do tempo. Neste ensaio verifica-se que o pico de desorção ocorre a -90°C . Ou seja, um valor diferente do obtido no primeiro ensaio.

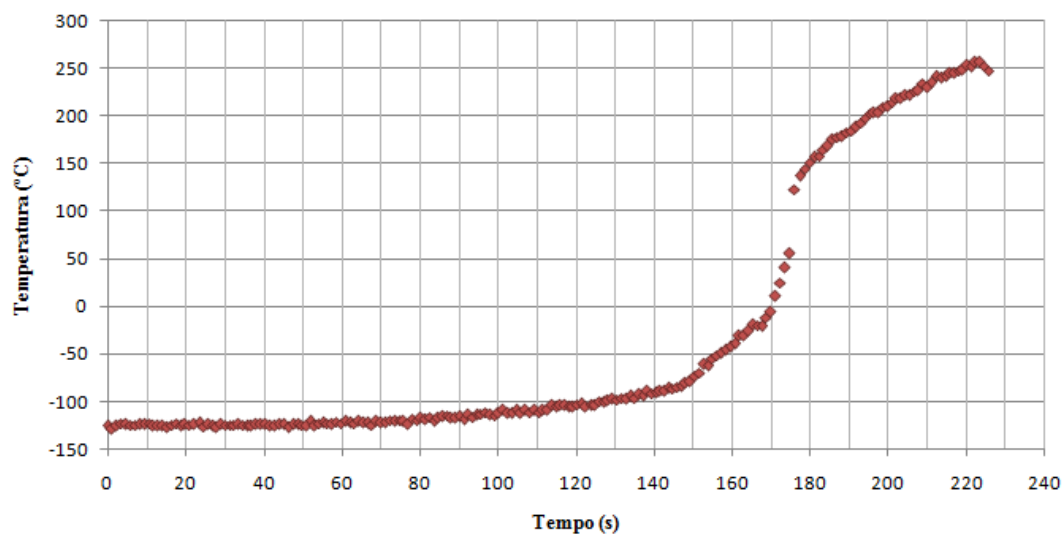


Figura 33 – Gráfico da evolução da temperatura em função do tempo, para o 2º ensaio

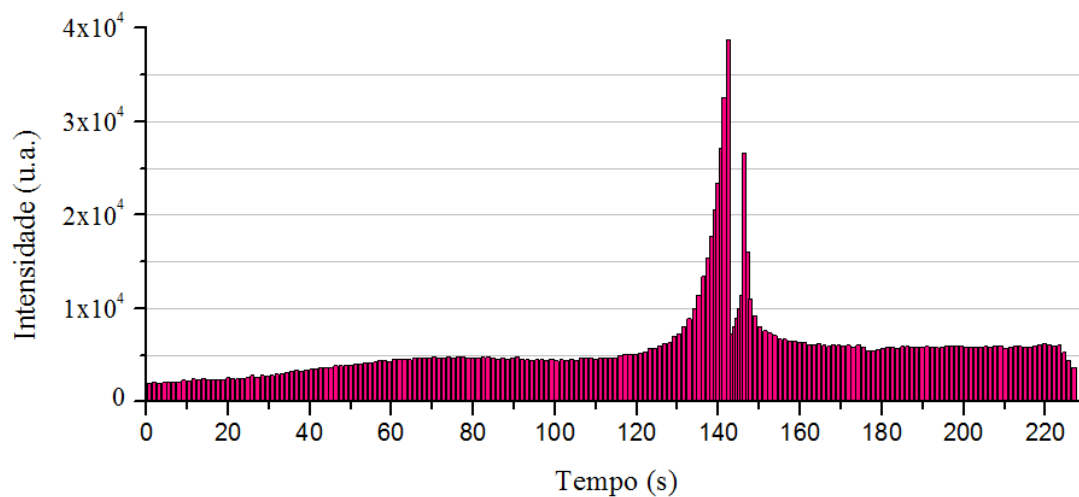


Figura 34 – Gráfico da intensidade da massa 18 em função do tempo, para o 2º ensaio

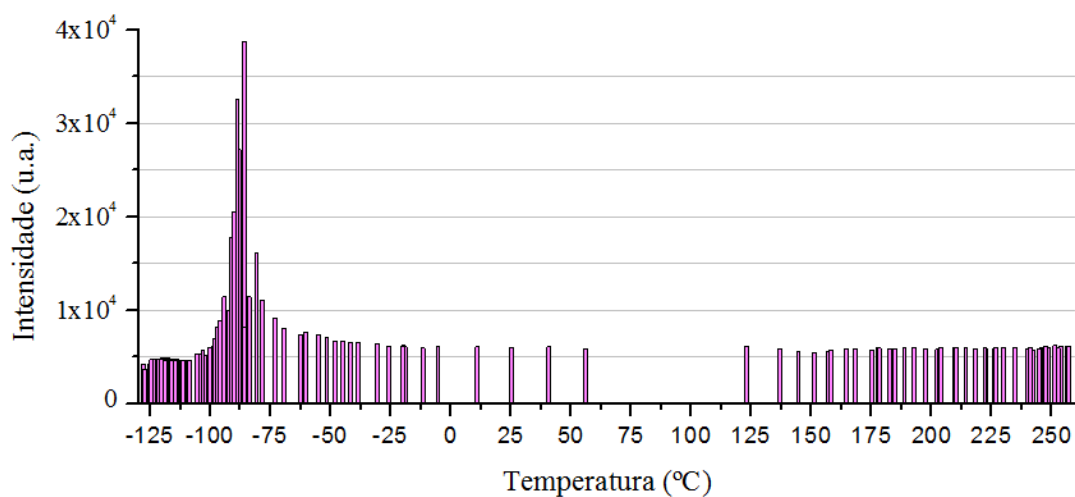


Figura 35 – Gráfico da intensidade da massa 18 em função da temperatura, para o 2º ensaio

V.2.3. Resultados do 3º Ensaio de TPD

Uma vez que o aquecimento da amostra está a ser devido apenas à taxa de tensão/tempo imposta, se as condições iniciais do sistema forem as mesmas - a mesma corrente no filamento, a mesma temperatura inicial e a mesma de tensão/tempo - o sistema seguirá o mesmo aquecimento. Isto é, mesmo que não se conheça a evolução da temperatura a cada instante, admite-se que será a mesma para processos de aquecimento com as mesmas condições e parâmetros iniciais. Então, o 3º ensaio de TPD foi uma repetição do 2º ensaio no sentido de averiguar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

A deposição da água para o 3º ensaio da TPD seguiu as seguintes condições:

Tabela 10 - Condições da deposição de H₂O para o 3º ensaio de TPD

Pressão (mbar)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
2×10^{-8}	10	-164 (Eurotherm)

Mais uma vez ao longo dos 10 minutos de deposição da água observou-se a evolução do gás residual na câmara.

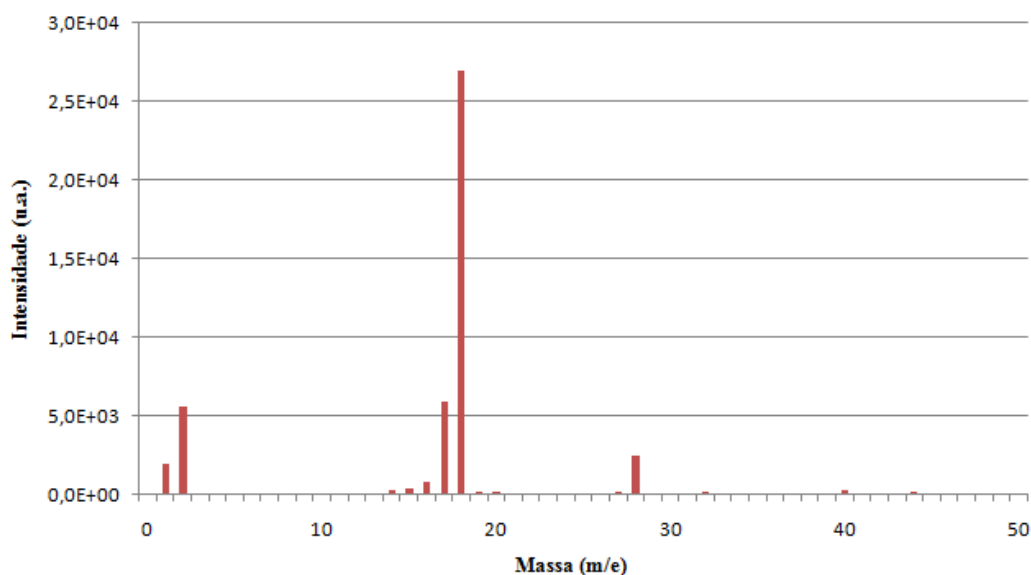


Figura 36 - Gráfico dum RGA registado ao longo dos 10 minutos de deposição de água, para o 3º ensaio

Iniciou-se o 3º ensaio de TPD segundo os parâmetros apresentados na Tabela 11:

Tabela 11 – Parâmetros para o 3º ensaio de TPD

Rampa (°C/s)	Taxa Tensão (V/s)	P	I	D	I fil. (A)	Pressão Inicial (mbar)
2	5	0,2	0,2	0,025	4	$3 \cdot 10^{-9}$

Novamente observou-se um pico para a dessorção da água. Comparando os gráficos intensidade de massa 18 em função do tempo para o 2º e 3º ensaio (Figuras 34 e 38) os picos para a dessorção aparecem próximos do mesmo tempo e com mesma duração, portanto terão acontecido perto da mesma temperatura. O pico do 3º ensaio é ligeiramente menos intenso, no entanto têm a mesma forma.

Conforme se pode observar o pico de dessorção ocorre para uma temperatura cerca de -25°C. Comparando os gráficos da intensidade de massa 18 em função da temperatura para 2º e 3º ensaios já bastante diferente, o que confirma o facto já antes constatado que o integrado não tem sempre o mesmo comportamento na gama das temperatura negativas.

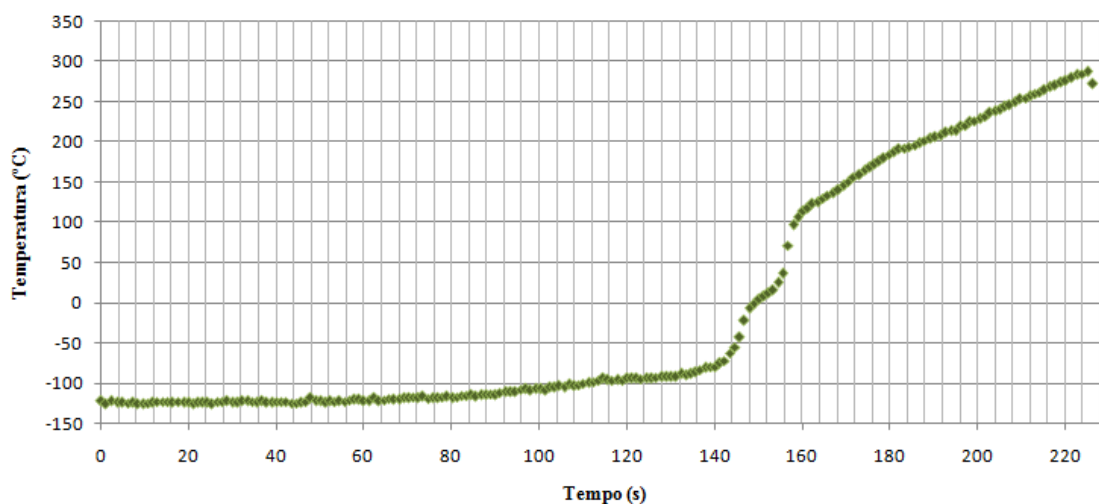


Figura 37 – Gráfico da evolução da temperatura em função do tempo, para o 3º ensaio

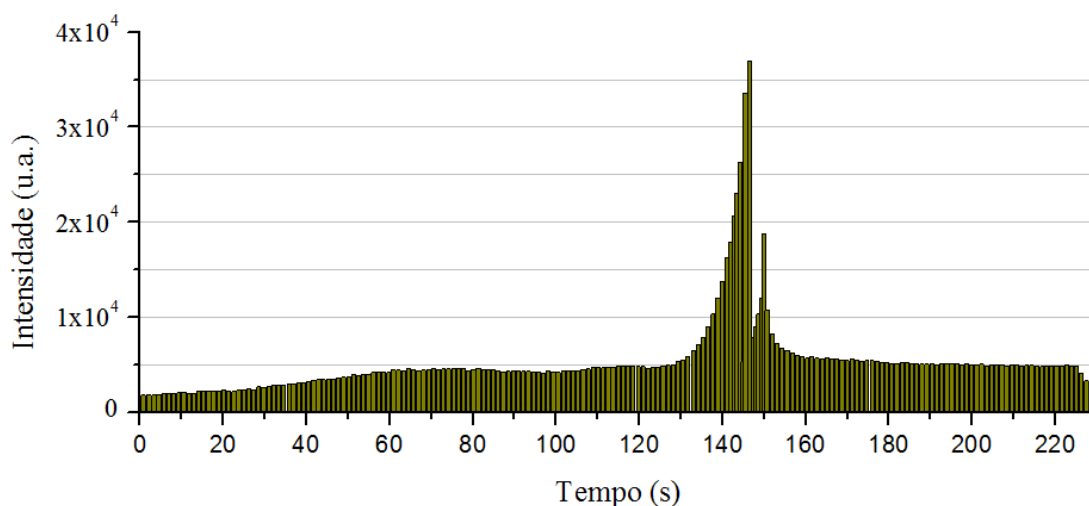


Figura 38 – Gráfico da intensidade da massa 18 em função do tempo, para o 3º ensaio

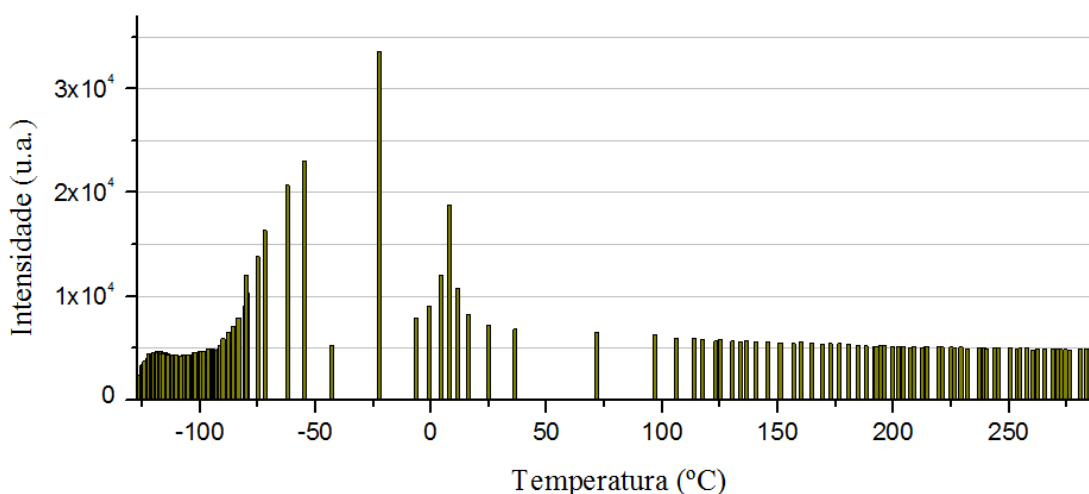


Figura 39 – Gráfico da intensidade da massa 18 em função da temperatura, para o 3º ensaio

V.3. Análise e Discussão dos Resultados de TPD

Conforme observado, os três picos de dessorção foram obtidos para valores de temperatura medidos bem distintos entre si, 50°C, -90°C e -25°C. Comparando com os valores com os de outras experiências semelhantes [9,5] apenas a temperatura de dessorção -25 °C para o último ensaio está próxima das temperaturas obtida para a dessorção molecular da água.

Os resultados em termos de resposta no tempo são reprodutíveis e a observação de um pico mais intenso é um facto, assim como a forma do espectro em função do tempo. Analisando os espectros no que se refere à distribuição da intensidade em função do

tempo e da temperatura, observa-se também um pico de baixa intensidade e muito largo a uma temperatura baixa, antes da detecção do pico mais intenso. Na realidade, em relação ao pico mais intenso, coloca-se também a questão de saber se se trata apenas de um pico interrompido por motivos de saturação do quadrupolo ou se são dois picos muito próximos em temperatura.

Em relação ao problema associado à incerteza no valor da temperatura, acredita-se que este se deva, em primeiro lugar, a um problema de resposta do integrado AD595 a temperaturas negativas. Também é de considera problemas técnicos de contactos do termopar com a amostra, sendo portanto de excluir para já a hipótese de mau funcionamento do programa desenvolvido ou de comunicação entre as várias unidades de controlo.

O gráfico seguinte mostra a evolução da temperatura em função do tempo para os 3 ensaios de TPD acima apresentados:

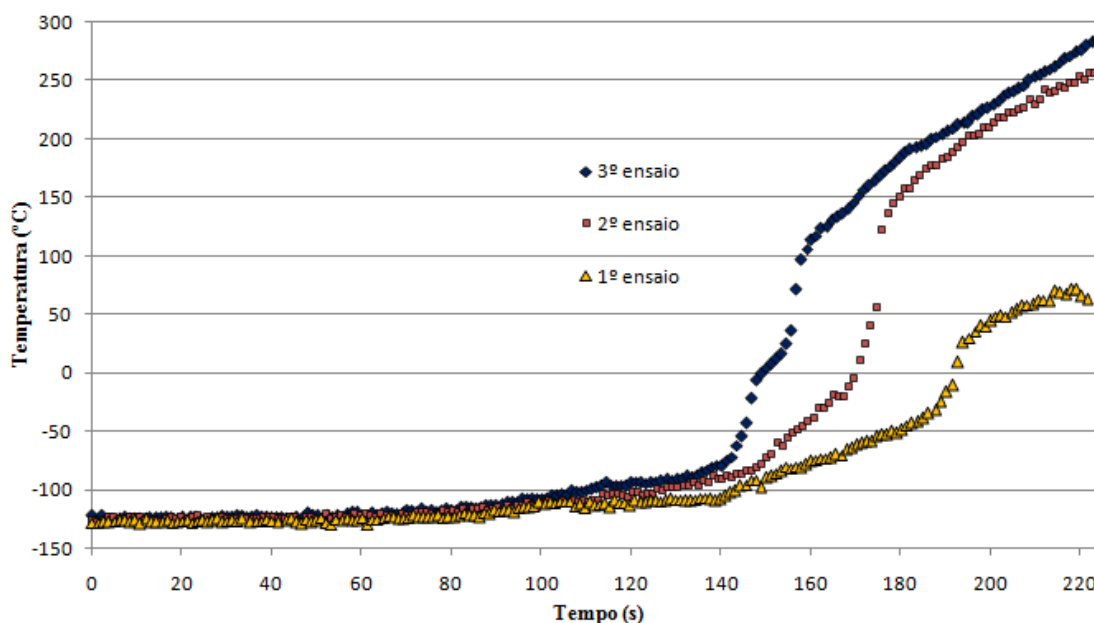


Figura 40 – Gráfico da evolução da temperatura em função do tempo para os 3 ensaios de TPD

Repare-se que se obtiveram três respostas diferentes, sendo de mencionar que os parâmetros impostos para o PID e para a corrente do filamento foram iguais para o 2º e 3º ensaios. Assim, não é possível concluir que as temperaturas registadas sejam as reais ao longo do processo de aquecimento, e consequentemente, que as temperaturas efectivas de dessorção sejam as apresentadas.

No entanto, o algoritmo para o aquecimento controlado impõe um ciclo “externo” de aumento de temperatura através da alteração da tensão de aceleração por uma taxa constante no tempo. Assim, mesmo não se tendo acesso ao valor real da temperatura da amostra na gama dos valores negativos, assume-se que o sistema deverá responder igualmente para a mesma taxa de tensão/tempo aplicada quando sujeito à mesma corrente no filamento e temperatura inicial.

No gráfico seguinte são apresentados os resultados da intensidade da massa 18 em função do tempo para os 3 ensaios de TPD:

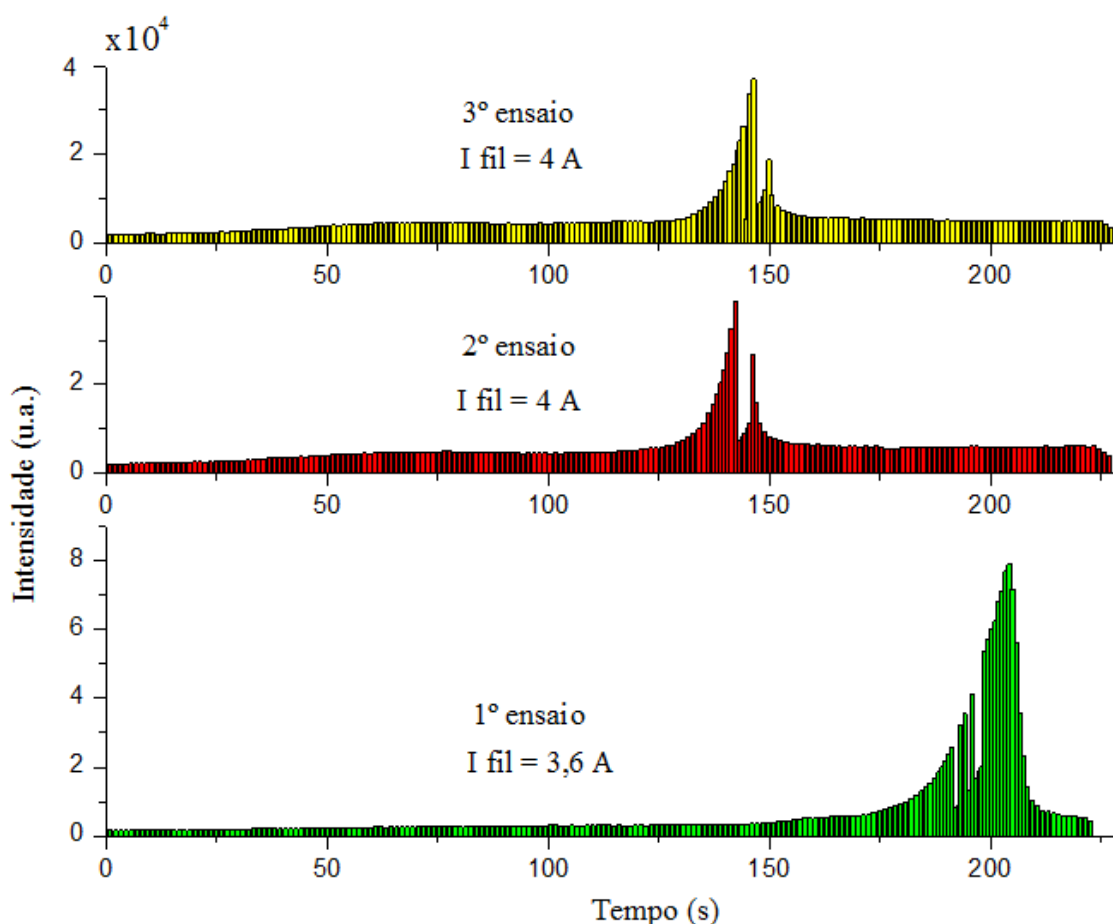


Figura 41 – Gráfico da intensidade da massa 18 em função do tempo para os 3 ensaios de TPD

O 2° e 3° ensaios, que foram realizados para as mesmas condições iniciais de temperatura e corrente no filamento, e com mesma taxa tensão/tempo, apresentam o pico de dessorção da água no mesmo intervalo de tempo e com a mesma intensidade. Neste sentido, comprova-se que estes resultados obtidos são reproduzíveis.

Um outro facto a analisar, é o tempo de resposta do Quadrupolo durante a dessorção. Verifica-se que este não é sempre o mesmo ao longo da dessorção e é diferente, entre os ensaios, no pico de dessorção.

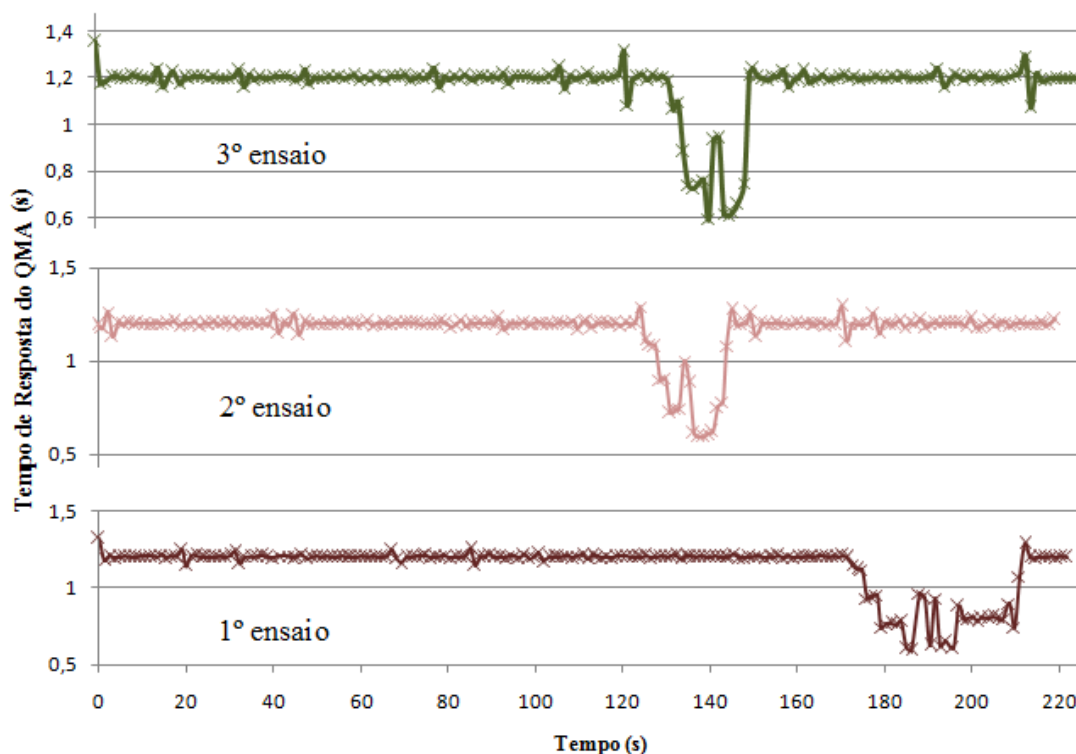


Figura 42 – Gráfico do tempo de resposta do QMA em função do tempo, para os 3 ensaios

De facto, (Figura 42) observa-se uma diminuição do tempo de resposta do Quadrupolo precisamente nos instantes em que ocorrem os picos de desorção da água nos 3 ensaios. Perante esta situação foi-se avaliar os registos da resposta do QMA em função do tempo para os outros testes de TPD realizados, nos quais não se observou picos de desorção. Constatou-se que, para os restantes testes, o tempo de resposta do QMA é praticamente sempre o mesmo, sem qualquer variação que se evidenciasse. Conclui-se que este efeito observado será consequência dum problema interno do detector Quadrupolo quando o número de contagens aumenta muito rapidamente, e não do programa desenvolvido LabView para os testes de TPD.

O gráfico seguinte mostra a evolução da pressão em função do tempo durante um grupo de 5 testes de TPD realizados, nos quais os 3 ensaios apresentados nos resultados estão incluídos:

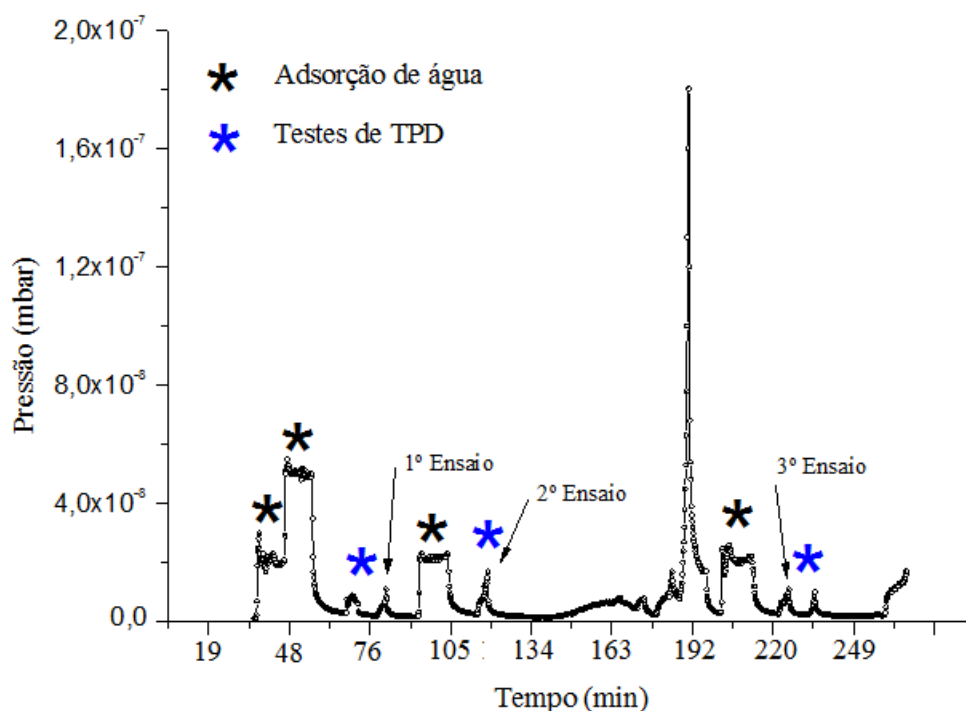


Figura 43 – Gráfico da evolução da pressão em função do tempo durante os testes realizados para a TPD

Obs: o pico de pressão registado aos 192 minutos ocorreu devido a uma falha humana.

No gráfico da Figura 43 é evidente o aumento de pressão no sistema durante os testes de TPD, o que indica o aumento de número de partículas na câmara, durante estes processos. No entanto, apenas foi observado para o 1º, 2º e 3º ensaio picos de dessorção no QMA, como já referido.

O primeiro teste foi feito “imediatamente” antes do 1º ensaio, com uma corrente no filamento de 2,8 A, que se mostrou baixa para haver corrente de emissão no filamento suficiente, aquecendo a amostra apenas até aos -120 °C (valor lido pelo AD595). Consequentemente, a água não foi desorvida da amostra neste teste, e continuou depositada até ao próximo teste, 1º ensaio (onde se deu a dessorção). Como esperado, no QMA não foram observados picos de dessorção da água, e o tempo de resposta foi aproximadamente constante ao longo do processo (Figura 44).

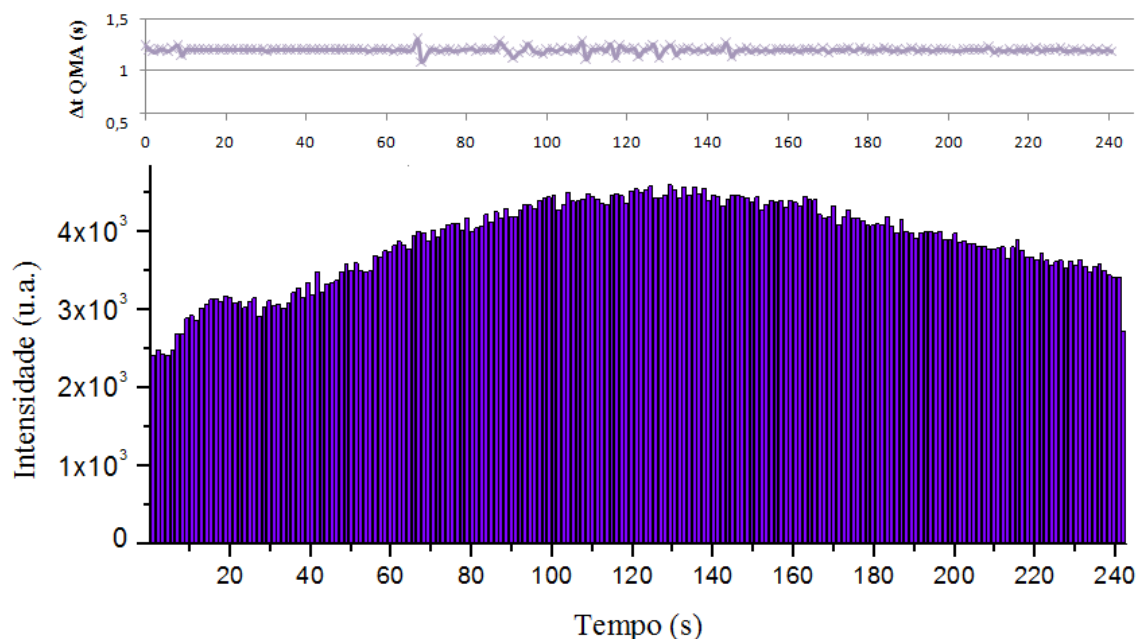


Figura 44 - Gráfico da intensidade de massa 18 e da variação do tempo de resposta do QMA em função do tempo, para o teste de TPD realizado antes o 1º ensaio

O último teste foi feito “imediatamente” após o 3º ensaio, ou seja, sem reposição de água na câmara, e em condições iguais a este. A evolução da temperatura foi idêntica à do 2º e 3º ensaio, mas o espectro obtido do QMA já não indicou picos de intensidade de massa 18 semelhantes aos dos ensaios apresentados. Este resultado indica que não houve dessorção de água, o que era esperado pois a água terá sido desorvida na sua maior parte no teste anterior, 3º ensaio. Observando o tempo de resposta do QMA durante este ultimo teste verifica-se que também foi aproximadamente constante durante o processo de aquecimento (Figura 45).

Os dados acima apresentados reforçam a veracidade dos picos de dessorção da água observados nos 3 ensaios, pois os picos apenas foram registados quando eram teoricamente previstos.

Em conclusão, a variação do tempo de resposta do Quadrupolo durante os picos de contagens observados é uma consequência da dessorção da água e não o contrário.

Pensou-se que uma das causas para a variação do tempo de resposta do Quadrupolo durante a dessorção poderia ser saturação da escala de contagens de partículas detectadas. Mas pela Figura 43 verifica-se que a pressão atingida durante os testes de TPD é muito menor que a atingida durante as deposições da água, e para estas o Quadrupolo não teve problema aparente em registar a contagem superior de partículas, como se observa em qualquer dos gráficos dos RGA.

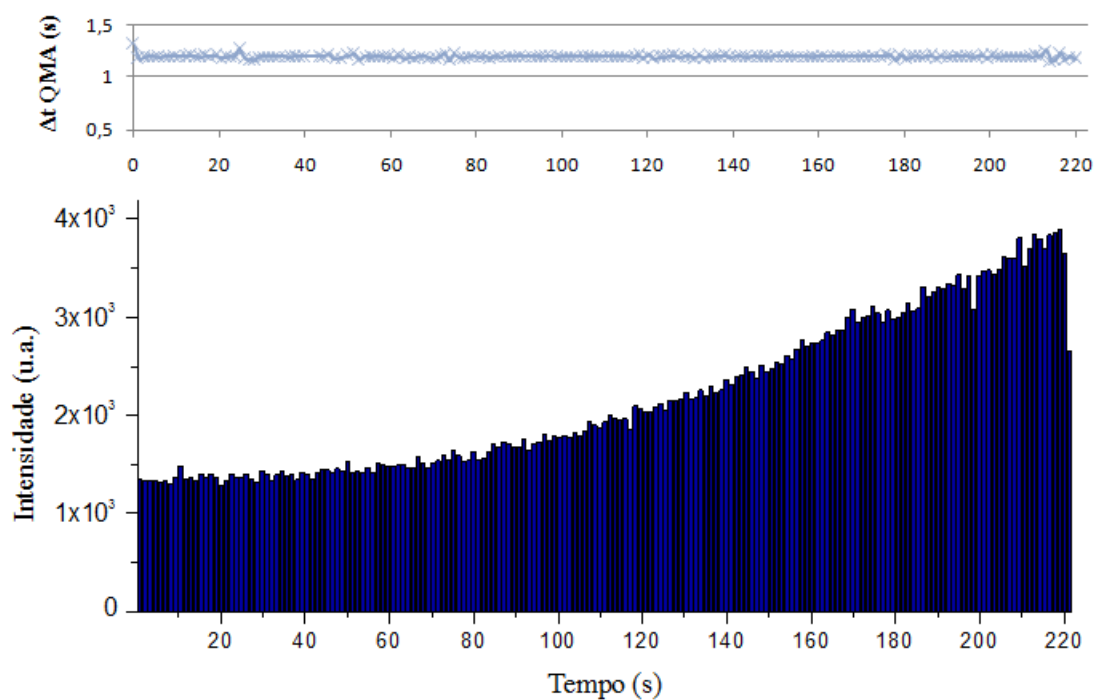


Figura 45 - Gráfico da intensidade de massa 18 e da variação do tempo de resposta do QMA em função do tempo, para o teste de TPD realizado após o 3º ensaio

Pensa-se então que a variação observada do tempo de resposta do Quadrupolo será então causada pela oscilação muito rápida do número de partículas detectadas aquando a dessorção acontece.

Uma vez que não foi possível fazer um aquecimento linear da amostra durante estes testes, não se conhece com nenhum rigor a temperatura T_d a que foi feita a dessorção da água e não se pode estudar para já a energia de ligação de H_2O na superfície de TiO_2 .

VI. Conclusão

Conclui-se o projecto com a técnica de Dessorção Térmica Programada implementada com êxito no aparelho Multitécnica, com o controlo do aquecimento da amostra feito por programação da tensão de aceleração, recorrendo ao processo de controlo PID.

Para além do aquecimento programado e registo dos espectros das massas desorvidas, o programa desenvolvido tem ainda várias ferramentas úteis para todo o processo dos ensaios da técnica TPD. É possível fazer registos da evolução da temperatura na amostra sempre que se queira, assim como o controlo manual da tensão de aceleração. O operador pode aplicar taxas de tensão/tempo constantes no filamento e avaliar o comportamento da temperatura em função dessa aplicação. Pode também ainda registar o gás residual da câmara numa gama de massas escolhida.

Para 3 ensaios de TPD realizados numa amostra de TiO_2 (110) foram registados picos de dessorção da água através da espectrometria de massa quadrupolo. As temperaturas de dessorção para os picos máximos detectados foram 50°C, -90°C e -25°C, no entanto devido aos problemas técnicos, estas temperaturas encontradas não são fiáveis.

Para futuramente obter-se melhores resultados de ensaios de TPD, há aspectos importantes averiguar no sistema, principalmente na leitura da temperatura da amostra. O funcionamento do integrado transdutor de temperatura AD595 deve ser verificado assim como o contacto do termopar com a amostra durante o processo de aquecimento, a fim de se ter a tradução correcta da temperatura na amostra.

O quanto ao programa desenvolvido, entre outros pormenores, este pode ser melhorado no sentido da automatização da comunicação com o Quadrupolo, de modo a o operador poder controlar completamente o Quadrupolo através do computador.

VII. Referências Bibliográficas

- [1] **S. L.M. Schroeder, M. Gottfried**, *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)*, Advanced Physical Chemistry Laboratory, FU Berlin, June 2002.
- [2] **D. M. V. C. Alves**, *Projecto de um Porta-Amostra para Estudo de Dessorção Térmica em UHV*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Maio 2003.
- [3] **S.I. Nicholl, J.W. Talley**, *Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environmental applications*, Chemosphere 63 132-141, 2006.
- [4] **W. Kudernatsch**, *Adsorptive properties (CO, O₂, H₂O) of clean and Au-covered rutile (011)-(2x1) films prepared by epitaxy on Re(1010) surfaces*, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, Freien Universität Berlin, Mai 2009.
- [5] **M. B. Hugenschmidt, L. Gamble, C. T. Campbell**, *The interaction do H₂O with a TiO₂ (110) surface*, Surface Science 302 329-340, 1994.
- [6] **N. M. O. Soares, A. M. C. Moutinho**, *Espectrómetro de massa tipo quadrupolo com feixe molecular modulado*, Técnica 468, 1987.
- [7] *Artigo Técnico Controle PID Básico*, Novus Produtos Electronicos Ltda, 2003.
- [8] *XPS Handbook*, Perkin-Elmer Corporation, 1974.
- [9] **D. Brindley; M. Dietrich, T. Engel, P. Farrall, G. Gantner, A. Schafer, Amy Szuchmacher**, Surf. Sci. 395 (1998) 292

VIII. Anexos

Anexo I - Esquema do porta-amstras, em vista expandida

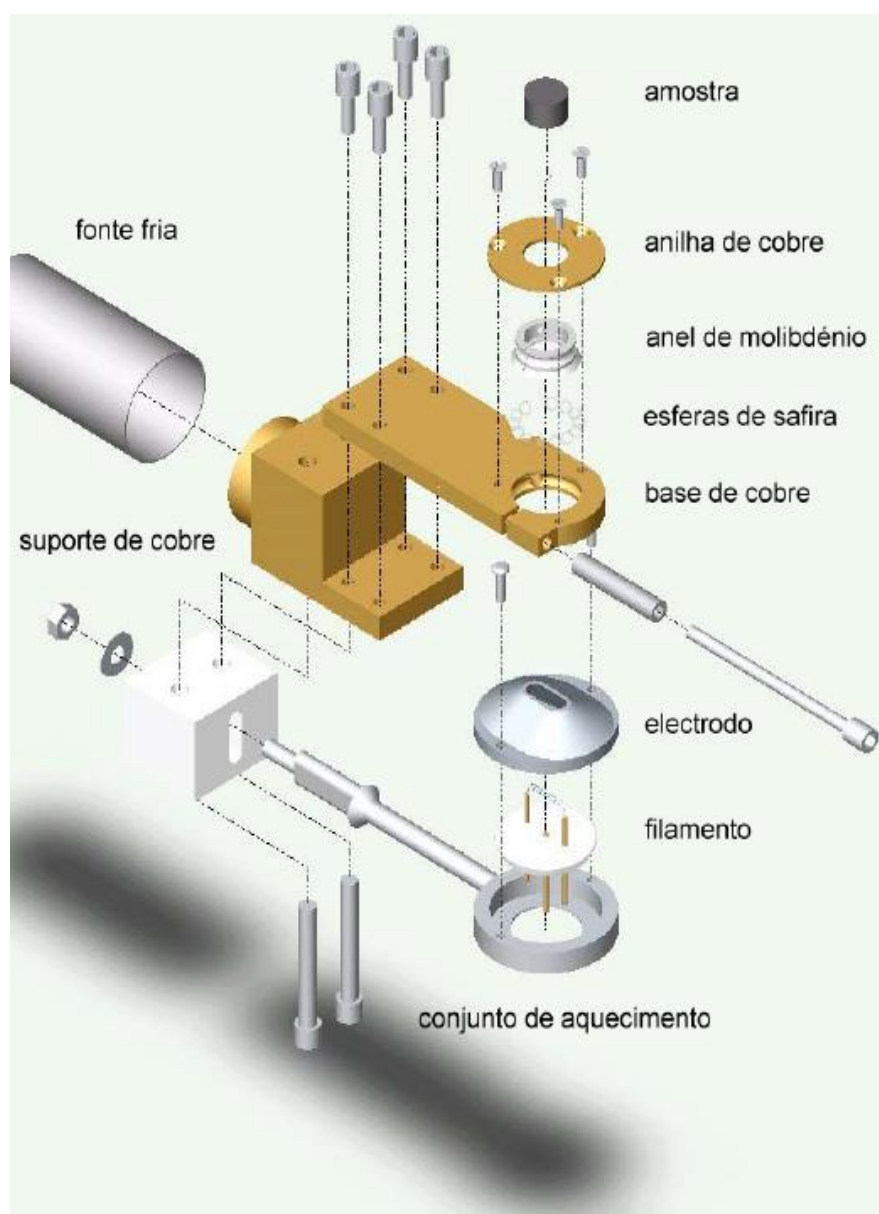


Figura 46 - Esquema do porta-amstras, em vista expandida [2]

Anexo II - Esquema eléctrico da Fonte de Corrente

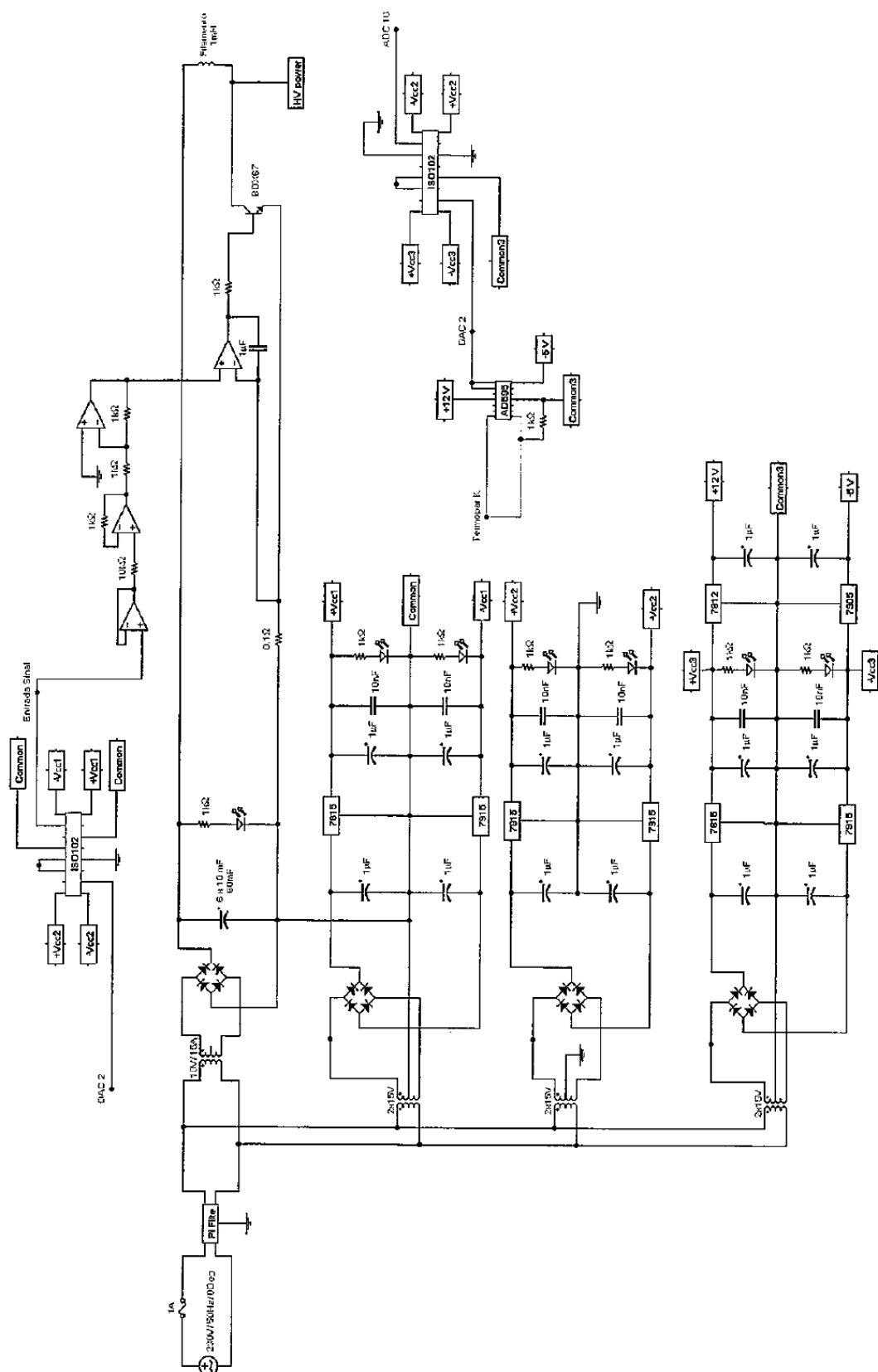


Figura 47 - Esquema eléctrico da Fonte de Corrente [2]

Anexo III – Programa TPD: Paineis Frontal e Diagrama de Blocos



Figura 48 – Paineis Frontal “QMA – MID”

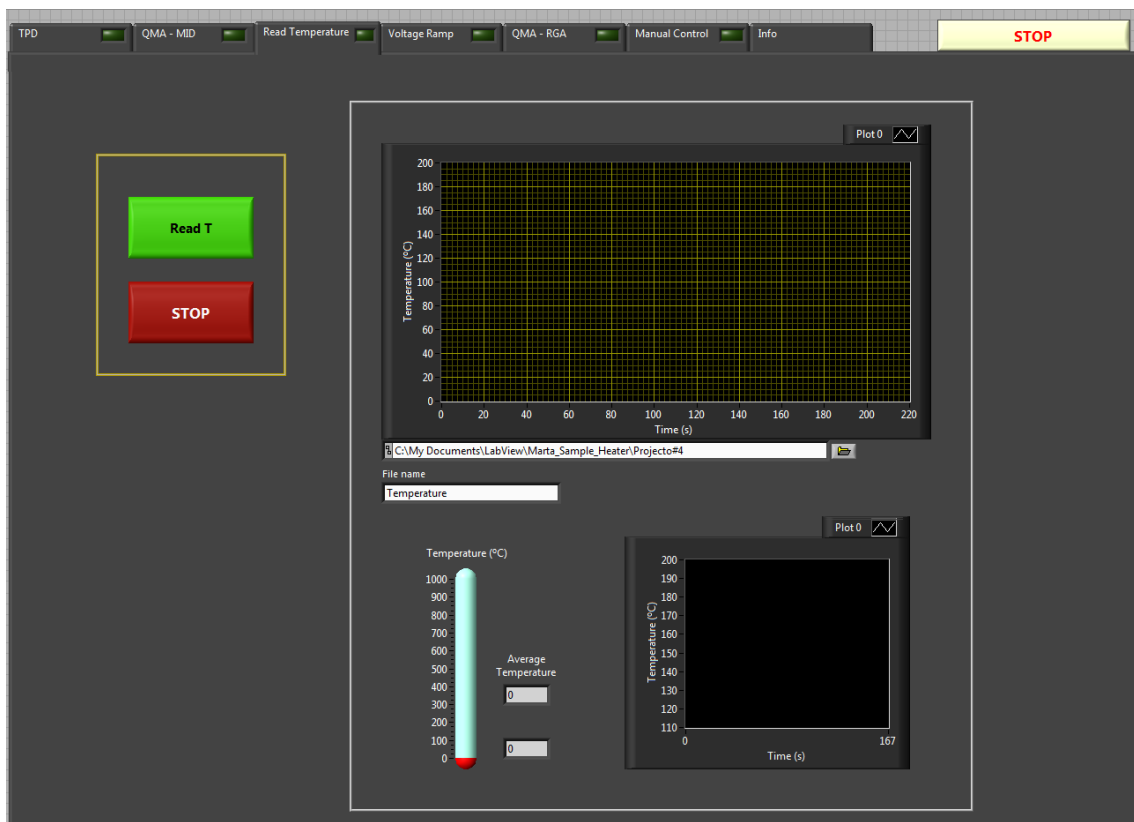


Figura 49 - Paineis Frontal “Read Temperature”

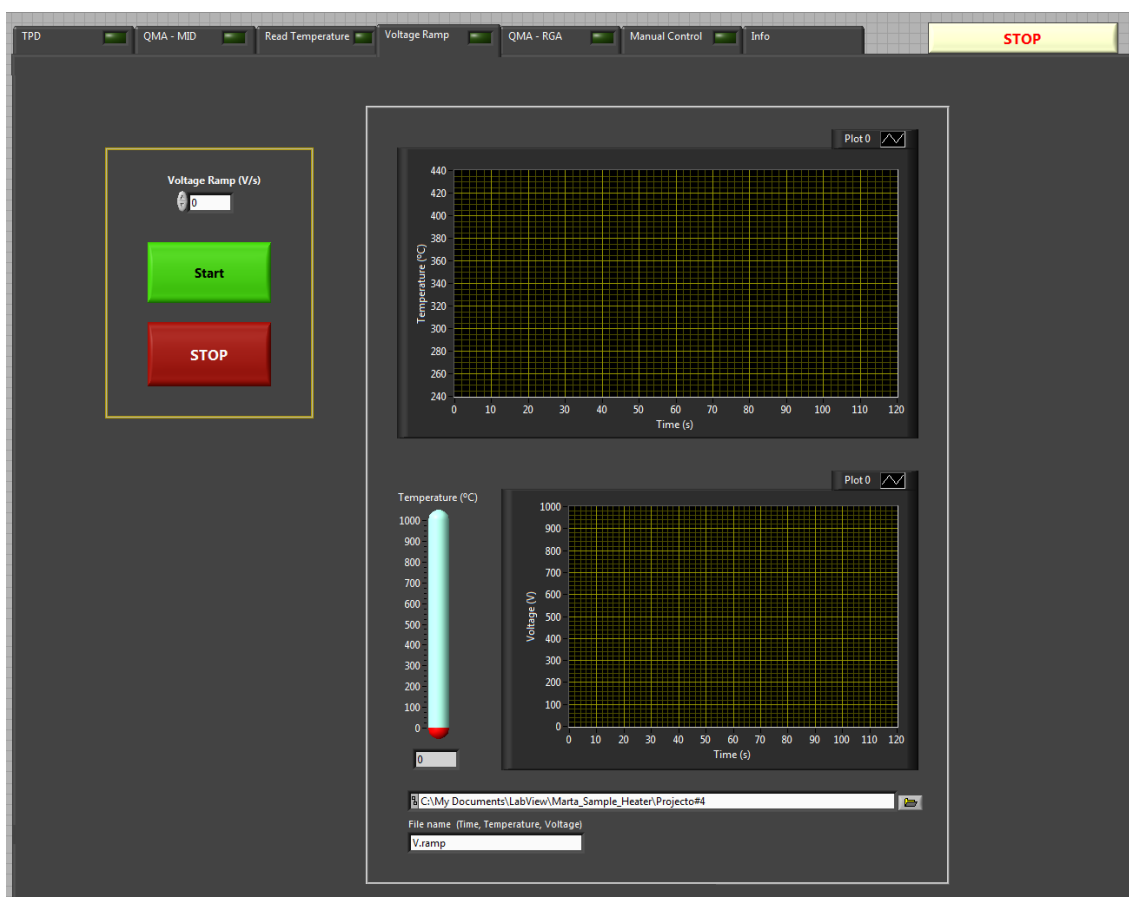


Figura 50 - Painel Frontal "Voltage Ramp"



Figura 51 - Painel Frontal "QMA - RGA"



Figura 52 - Painel Frontal “Manual Control”

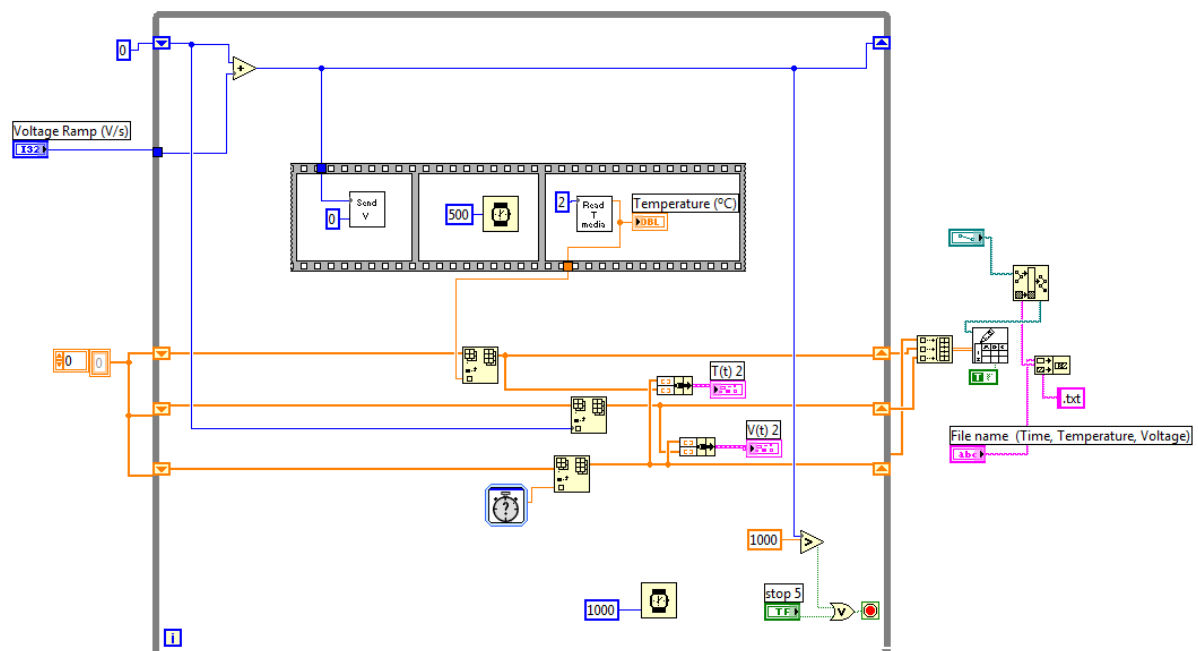


Figura 53 – Diagrama de Blocos do estado “Aquecimento Rampa de Tensão”

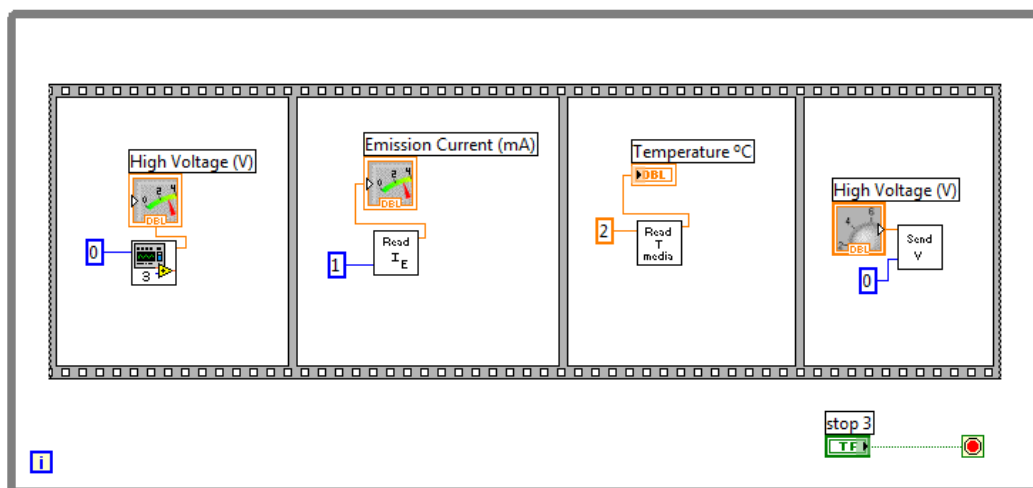


Figura 54 – Diagrama de Blocos do estado "Aquecimento Manual"

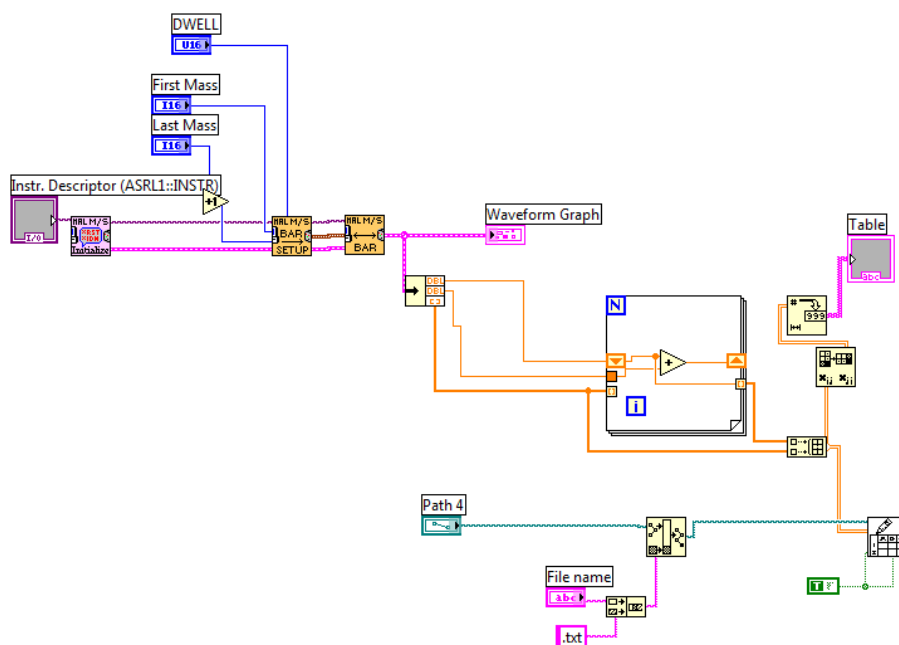


Figura 55 – Diagrama de Blocos do estado "RGA"

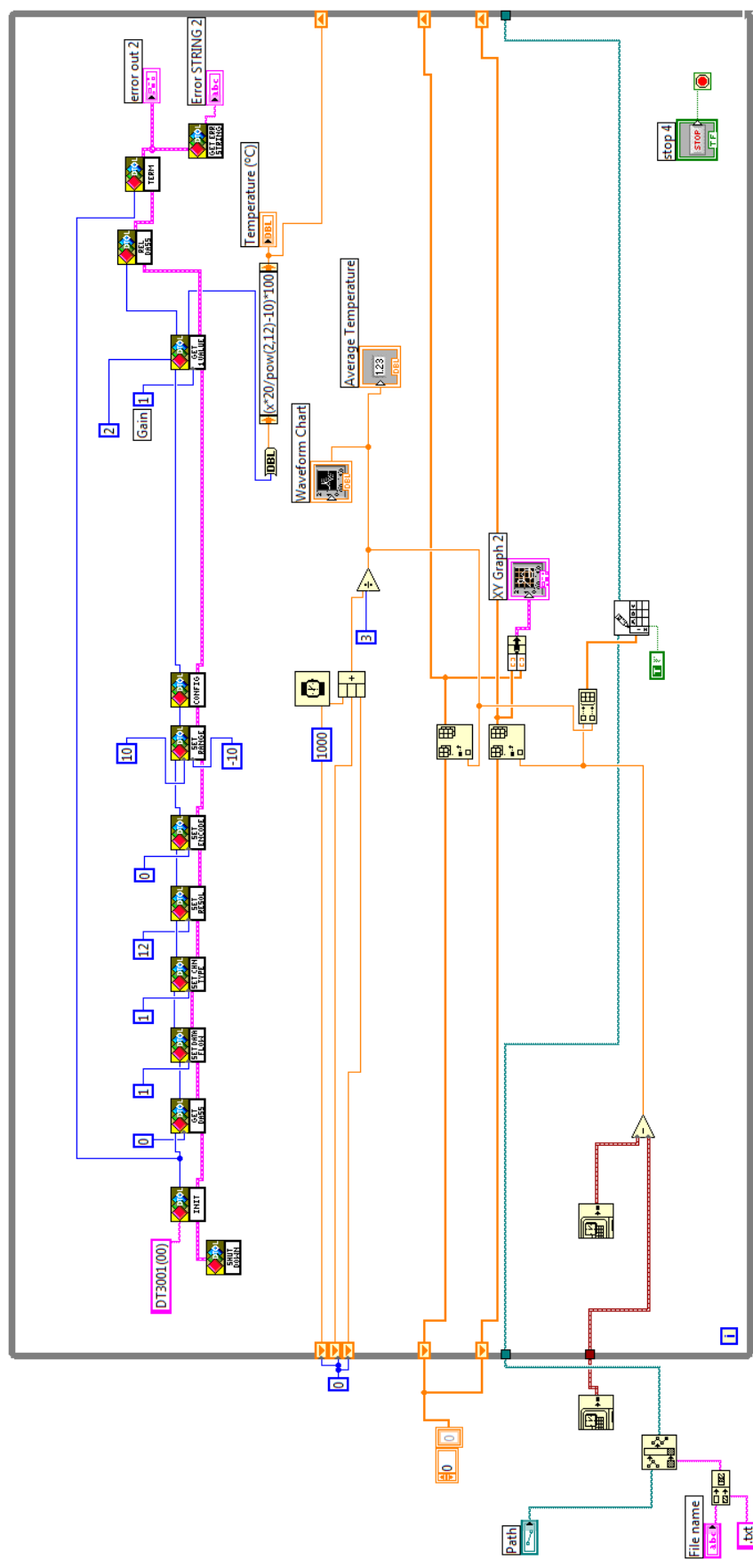


Figura 56 – Diagrama de Blocos do estado “Ler Temperatura”

Anexo IV – Resultados XPS da amostra de TiO_2

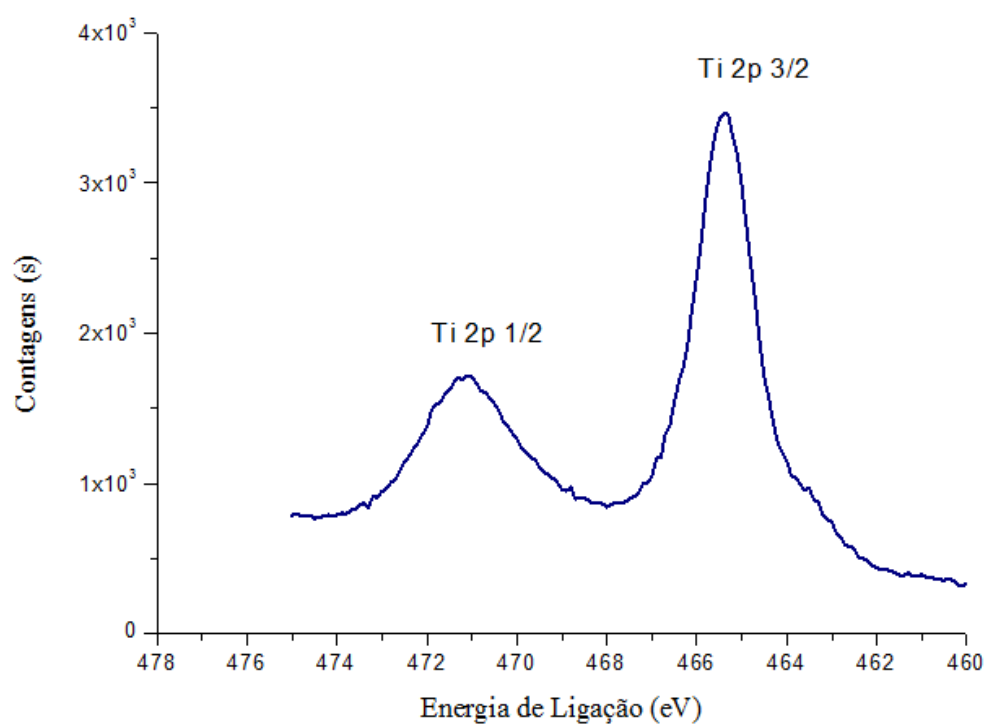


Figura 57 – Resultado do XPS da amostra de TiO_2 – Titânio 2p3/2 e 2p1/2

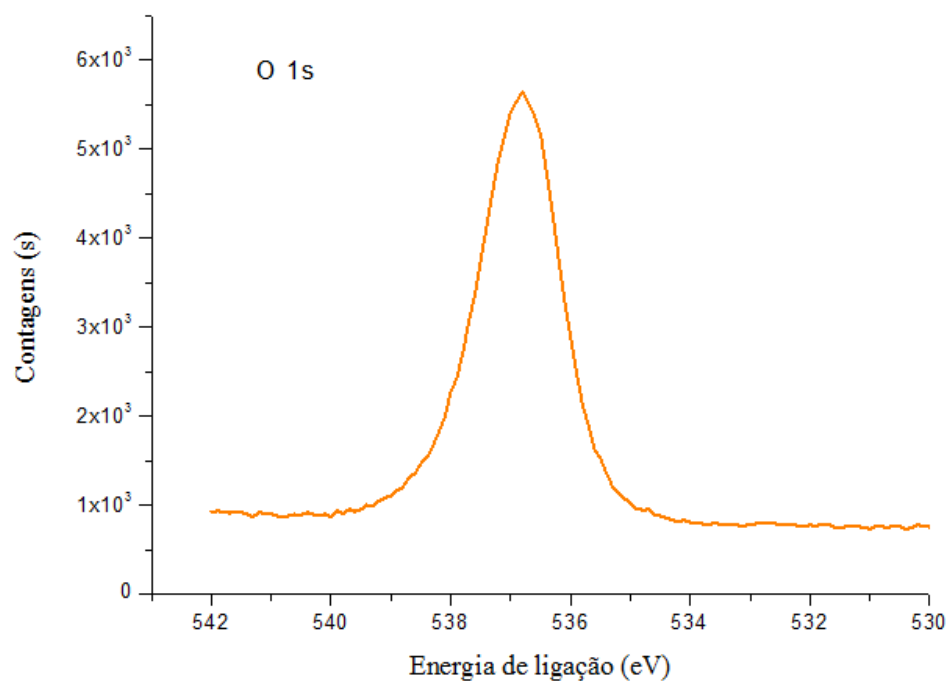


Figura 58 – Resultado do XPS da amostra de TiO_2 – Oxigênio 1s

Anexo V - Parâmetros impostos no QMA durante os testes de TPD

Tabela 12- Parâmetros impostos no QMA durante os testes de TPD

Menus					RGA	MID
MASS					1 a 50	18
	C/S				1,00E+04	1,00E+04
	ACQ	TUNE	DET	MULTHT	2200 V	2200 V
				1STDYN	-1200 V	-1200 V
				DISCRM	-30%	-30%
			QUAD	DELTAM	-40%	-40%
				RES'N	-40%	-40%
			FILTER	ENERGY	0 V	0 V
				EXTRACT	+19 V	+19 V
				LENS	0 V	0 V
				ENDCAP	-17 V	-17 V
				CYL	+1.0 V	+1.0 V
				FOCUS	0 V	0 V
				SUPPR	-100 V	-100 V
		DWELL			500 ms	1000 ms

Anexo VI – Custos do Projecto

Tabela 13 – Custos do Projecto

Artigo/Serviço	Fabricante	Preço	Quantidade	Custo ao Projecto
Cabos	RS	417,2 € /152 m	3 m	8,22 €
Fichas D	RS	3,79 €	3	11,37 €
Amostra TiO ₂ (110)			1	0,00 €
LabView 7.1	National Instruments	3.254,82 €	1	3.254,82 €
Azoto líquido		0,67 €	5	3,35 €
Mão-de-obra	Montagem	25 €/hora	24	600,00 €
	Programação		160	4.000,00 €
	Testes		36	900,00 €
			Total	8.777,76 €

IX. Apêndices

- **Apêndice I - High Voltage DC Power Supply EW1R600**
- **Apêndice II - AD595**
- **Apêndice III - DT3000**